

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 8 J 9/26	1 0 2	C 0 8 J 9/26	1 0 2 4 F 0 7 4
	C E S		C E S 4 F 1 0 0
B 3 2 B 5/32		B 3 2 B 5/32	4 J 0 0 2
27/32		27/32	A 5 H 0 2 1
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願平10-286817	(71) 出願人	000003182 株式会社トクヤマ 山口県徳山市御影町1番1号
(22) 出願日	平成10年10月8日 (1998.10.8)	(72) 発明者	梅川 秀喜 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
(31) 優先権主張番号	特願平10-111023	(72) 発明者	尾崎 大介 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
(32) 優先日	平成10年4月21日 (1998.4.21)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 多孔性フィルムおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 滑り性が良好であり、電池用セパレーターとして好適に使用できる多孔性フィルムを開発すること。

【解決手段】 ポリオレフィン系樹脂にポリシロキサン分子鎖が化学結合した変性ポリオレフィン系樹脂を少なくとも一部として含むポリオレフィン系樹脂80～50重量%と平均分子量100、000～5、000、000のポリシロキサングム20～50重量%とからなるポリオレフィン系樹脂組成物をフィルム状物に成形し、該フィルム状物中に微分散するポリシロキサングムを有機溶剤にて抽出して得られる、上記ポリオレフィン系樹脂組成物よりなり、平均孔径が0.01～3 μmの連通孔を有し且つ空隙率が20～50%である多孔性フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】ポリオレフィン系樹脂にポリシロキサン分子鎖が化学結合した変性ポリオレフィン系樹脂を少なくとも一部として含むポリオレフィン系樹脂よりなり、平均孔径が 0.01 ~ 3 μm の連通孔を有し且つ空隙率が 20 ~ 50 % である多孔性フィルム。

【請求項 2】表面粗さ (Ra) が 1.0 μm 以下である請求項 1 記載の多孔性フィルム。

【請求項 3】請求項 1 又は請求項 2 記載の多孔性フィルムからなる電池用セパレーター。

【請求項 4】2 種以上の請求項 1 又は請求項 2 記載の多孔性フィルムが積層されており、少なくとも一層は連通孔の閉塞温度が 100 ~ 140 °C である多孔性フィルムからなり、且つ少なくとも一層はフィルムの形状保持温度が 145 ~ 170 °C である多孔性フィルムからなる複層多孔性フィルムよりなる電池用セパレーター。

【請求項 5】ポリオレフィン系樹脂にポリシロキサンの分子鎖が化学結合した変性ポリオレフィン系樹脂を少なくとも一部として含むポリオレフィン系樹脂 80 ~ 50 重量%と平均分子量 100, 000 ~ 5, 000, 000 のポリシロキサンガム 20 ~ 50 重量%とからなるポリオレフィン系樹脂組成物をフィルム状物に成形し、該フィルム状物中に微分散するポリシロキサンガムを有機溶剤にて抽出することを特徴とする請求項 1 記載の多孔性フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔性フィルム、詳しくは電池用セパレーターとして好適な多孔性フィルム及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】多数の微細な連通孔が形成された多孔性フィルムは、液体やガスの分離や精製用膜、透析膜、イオン交換膜、ろ過膜、吸着フィルター、電池用セパレーターなどの各種分野で汎用されている。このような多孔性フィルムは、例えば電池用セパレーターとして使用された場合には、正極と負極の間に配置されてこれらの短絡を防止し、且つイオンを透過させる機能を有する。こうした多孔性フィルムとしては、電解液との反応性が低く機械的強度が高く、空孔が均一に生じているものが好ましく、これからポリオレフィン系樹脂をマトリックスとするものが好適に使用されている。

【0003】ところが、ポリオレフィン系樹脂からなる多孔性フィルムは、滑り性が十分ではなく、フィルム表面が傷つきやすかったり、クラックが入りやすい問題があった。従って、例えば多孔性フィルムを上記電池用セパレーターに用いた場合には、製造される電池の品質や製造時の作業性が今一歩十分ではなかった。例えば、電池形態が円筒型の場合には、製造時において、電極と多孔性フィルムを巻き付けた金属芯の引き抜き性が悪いと

いう大きな問題を引き起こしていた。即ち、上記円筒型電池は、通常、電極と電池用セパレーターを重ね合わせた状態で金属芯にコイル状に巻き付け、これを円筒型電池に組み込んだ後、該金属芯を引き抜くことで製造されているが、上記ポリオレフィン系樹脂製多孔性フィルムのように滑り性が十分でないものを使用すると、この金属芯の引き抜き性が悪く、芯が抜けなかったり巻きズレが生じたりすることが多々生じていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】一方、ポリオレフィン系樹脂製の多孔性フィルムにおいて、その滑り性を改良する手段として、該樹脂にシリコンオイルを配合することが知られている。しかしながら、このような方法によって得られた多孔性フィルムは、電池用セパレーターとして用いた場合、シリコンオイルが経時的に表面にブリードアウトし、このものが電池の電解液に溶解して、電池の充放電特性に悪影響を及ぼす恐れがあった。【0005】従って、滑り性が良好であり、電池用セパレーターとして好適に使用できる多孔性フィルムを開発することが望まれていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を続けてきた。その結果、多孔性フィルムを構成するポリオレフィン系樹脂として、ポリシロキサンの分子鎖が化学結合したものをを用いることにより、上記の課題が解決できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は、ポリオレフィン系樹脂にポリシロキサンの分子鎖が化学結合した変性ポリオレフィン系樹脂を少なくとも一部として含むポリオレフィン系樹脂よりなり、平均孔径が 0.01 ~ 3 μm の連通孔を有し且つ空隙率が 20 ~ 50 % である多孔性フィルムである。

【0008】本発明においてポリオレフィン系樹脂は、公知のものが制限なく使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1、3-メチルブテン-1 等の好適には炭素数 2 ~ 8、より好適には炭素数 2 ~ 4 の α-オレフィンの単重合体やこれらの共重合体、更には α-オレフィンと共重合可能な他の単量体と上記 α-オレフィンとの共重合体を挙げることができる。α-オレフィンの共重合体は、ランダム共重合体、又はブロック共重合体のいずれでも良い。プロピレン-エチレンランダム共重合体等のランダム共重合体の場合、主構成成分である α-オレフィン単位、即ち、上記プロピレン-エチレンランダム共重合体でいえばプロピレン単位が 80 モル%以上、好ましくは 85 モル%以上であるのが、良好な通気性の多孔性フィルムを得る点から好ましい。また、α-オレフィンと共重合可能な他の単量体としては、酢酸ビニル；ア

クリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のアクリル酸またはメタクリル酸のエステル等を挙げることができる。

【0009】 α -オレフィンと共重合可能な他の単量体は、下記するような反応性基を有する単量体であってもよい。これら反応性基は、本発明で用いる変性ポリオレフィン系樹脂を後述する製造方法により製造する際に、有利に利用できる。反応性基としては具体的には、カルボキシル基、ヒドロキシ基、エポキシ基等を挙げることができる。

【0010】上記の反応性基を有する単量体としては、例えば、メタクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等のカルボキシル基またはその無水物基を有する単量体；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシ基を有する単量体；グリシジルメタクリレート等のエポキシ基を有する単量体を挙げることができる。

【0011】本発明においてポリオレフィン系樹脂は、その少なくとも一部がポリシロキサン分子鎖が化学結合した変性体を含んでなる。そのため、本発明の多孔性フィルムは、優れた滑り性を有している。そして、ポリシロキサンは、ポリオレフィン系樹脂に化学結合しているため、ブリードアウトすることがなく、多孔性フィルムを電池セパレーターとして使用しても電解液に溶出することがない。

【0012】ここで、ポリシロキサンの分子鎖は、ポリオレフィン系樹脂の分子鎖に側鎖や架橋部位として結合している。シロキサン単位を構成する珪素原子に結合している基としては、特に制限されるものではないが、メチル基、エチル基、オクチル基等の好適には炭素数1~8のアルキル基、フェニル基等のアリール基等が好ましい。具体的には、ジメチルシロキサン単位、ジエチルシロキサン単位、ジオクチルシロキサン単位、メチルフェニルシロキサン単位、ジフェニルシロキサン単位等の一種または二種以上が繰り返して結合して形成された分子鎖であるのが好ましい。特に、ジメチルシロキサン単位を主とするものが好ましい。また、この分子鎖は、直鎖状であっても良いし、分岐しているものでも良い。また、分子鎖は、少量のビニル基を有していても良い。

【0013】このポリシロキサンの分子鎖の平均分子量は、特に制限されるものではないが、後述する押出機内反応を充分進行させるために、2,000~30,000、特に2,000~10,000であることが好ましい。また、変性ポリオレフィン系樹脂における、ポリシロキサンの分子鎖の結合量は、本発明の効果や変性ポリオレフィン系樹脂の製造のしやすさ等を勘案すると、ポリオレフィン系樹脂に対し1~20重量%であるのが好適である。

【0014】本発明において使用するポリオレフィン系

樹脂は、その全体が上記にポリシロキサンの分子鎖が化学結合した変性体で構成されていても良いし、このものを未変性のポリオレフィン系樹脂で希釈したものであっても良い。

【0015】得られる多孔性フィルムの滑り性の良好さや、後述する本発明での多孔性フィルムの好適な製造方法におけるポリシロキサンガムの分散性の良好さ、さらには変性ポリオレフィン系樹脂の製造のしやすさ等を勘案すると、多孔性フィルムを構成する全ポリオレフィン系樹脂成分におけるポリシロキサン分子鎖の含有量が1~20重量%、より好ましくは1~15重量%であるのが好適である。

【0016】また、これらポリオレフィン系樹脂のメルトフローレートは、ポリオレフィンの種類に応じて規定されている測定温度（例えばポリプロピレンであれば230℃）において、変性ポリオレフィン系樹脂の場合1~100g/10分、好適には10~80g/10分であるのが一般的であり、希釈用の未変性ポリオレフィン系樹脂の場合、0.05~50g/10分、好適には0.1~20g/10分であるのが一般的である。

【0017】本発明において、上記ポリオレフィン系樹脂にポリシロキサンの分子鎖が化学結合した変性ポリオレフィン系樹脂は、公知の如何なる製造方法で製造しても良く、例えばポリオレフィン系樹脂の分子鎖上にシロキサンを重合させても良い。好ましくは下記に示すような反応性基を有するオレフィンの共重合体と、該反応性基と反応する基を有するポリシロキサンとの反応による方法が製造容易であり好適である。

【0018】反応性基を有するオレフィン共重合体としては、前記した α -オレフィンと反応性基を有する単量体との共重合体が用いられる。具体的には、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン-2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸共重合体、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン-プロピレン共重合体等を挙げることができる。

【0019】ポリオレフィン系樹脂として、 α -オレフィンの単独重合体、または α -オレフィンと共重合可能な反応性基を有しない単量体と α -オレフィンとの共重合体を採用した場合は、ポリシロキサンとの反応が可能な反応性基を別途導入する必要がある。この場合は、一般にマレイン酸もしくは無水マレイン酸等のカルボキシル基またはその無水物基を有する単量体によって変性する公知の方法が採用される。カルボキシル基またはその無水物基を有する単量体によるポリオレフィン系樹脂の変性量は、所望するポリシロキサンの導入量に応じて適宜決定すればよい。

【0020】他方、こうしたオレフィンの共重合体の反応性基と反応する基を有するポリシロキサンとしては、前記したようなシロキサン単位により構成されるものにおいて、珪素原子に結合する基の一部が、アミノ基、エポキシ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ハロゲン化アルキル基、カルボキシル基、ビニル基、水酸基、水素、ハロゲン等の反応性基で変性されたポリシロキサンが挙げられる。これらの変性ポリシロキサンは、1種を単独で用いても、また、2種以上を混合して用いても良い。

【0021】なお、ポリシロキサンにおける反応性基の数は、1個でも良いし複数個であっても良いが、架橋しているものの方が機械的強度の向上を図ることができる。しかし、あまり過度に架橋していても加工性が悪くなることも考えられ、また得られた多孔性フィルムの表面が粗面化され、表面粗さ(Ra)が本発明の好ましい範囲外となることから、1分子中の平均数として1~10個であることが好ましく、さらには1.5~5個であることが好ましく、特に1.5~3個であるのが望ましい。また、その結合位置は、主鎖の末端、側鎖のいずれでも、もしくは両方でも良い。

【0022】上記した2種のポリマーを混合し、反応性基の反応が生じる温度、一般には100~280℃の温度に加熱することによって、本発明におけるポリシロキサンの分子鎖が化学結合してなる変性ポリオレフィン系樹脂を得ることができる。加熱に際しては押出し機により十分に混練することが反応を進行させる上で好ましい。さらに、反応進行のために触媒を添加しても良い。なお、押出し機により混練する際、押出し機のパント孔を減圧にして、混練時発生する炭酸ガス、水蒸気等のガスを除去することが本発明の多孔性フィルムの品質を向上させる上で好ましい。

【0023】また、ポリシロキサンの混合割合は、ポリオレフィン系樹脂の反応性基に相当する量より若干多くした方が、反応をより円滑に進行させる上で好ましい。過剰のポリシロキサンは、有機溶剤による抽出操作によって容易に除去し得る。

【0024】以上のポリオレフィン系樹脂からなる本発明の多孔性フィルムは、平均孔径が0.01~3μm、好適には0.05~2μm、さらに好適には0.05~1μmの連通孔を有し、且つ空隙率が20~50%、好適には25~48%の範囲である。平均孔径が上記範囲より大きい場合、電池用セパレーターとして用いた際、電極の微細な活物質の移動を防ぐことができず、ショートする恐れがある。他方、該平均孔径が上記範囲より小さい場合、電池用セパレーターとして用いた際、電解液の粘度変化によって電気抵抗が容易に変化しやすくなるため、使用上問題がある。また、空隙率が上記範囲より大きい場合、機械的強度が低下する他、ピンホールが発生する恐れがある。他方、該空隙率が上記範囲より小

さい場合、十分に連通孔を有した膜を得ることが難しく、電池用セパレーターとして用いた際、電解液の保持量が十分でなくなり電気抵抗が高くなる。

【0025】また、電池セパレーターとして滑り性の良いものにするためには、表面粗さ(Ra)が1.0μm以下、好ましくは0.8μm以下であるのが好適である。本発明の多孔性フィルムは滑り性に優れており、通常、フィルム同士の動摩擦係数が0.40以下の良好な滑り性を有しているが、表面粗さ(Ra)が上記の如く1.0μm以下であると、該動摩擦係数は一層向上し、0.25以下、さらには0.15以下のものであることが可能になる。

【0026】さらに、本発明の多孔性フィルムは、特に限定されないが電池セパレーター等の使用用途を勘案すると厚みが10~500μmの範囲であるのが好適である。より好ましくは、10~200μmの範囲、さらには10~100μmの範囲であるのが好適である。また、JIS P 8117に準じて測定した通気度が、100~1700cc/100cm²秒であるのが好ましい。

【0027】こうした性状にある本発明の多孔性フィルムは、如何なる方法により製造したものであっても良く、例えば、ポリオレフィン系樹脂に充填剤を配合してシート状物に押出し成形し、次いでこれを延伸させる方法や、ポリオレフィン系樹脂に流動パラフィン等の低分子量物を配合してゲル状のシート状物に押出し成形し、次いで、延伸した後低分子量物を有機溶剤で抽出する方法等により製造しても良い。多孔性フィルムを電池用セパレーターとして用いる場合は、上記した製造方法の内、前者の方法は、機械的に強度の弱いものになりやすく、また、後者の方法等も、製膜や延伸操作が煩雑で、非常に制御された条件でフィルムを製造することが必要になるため、本発明では、以下の方法で製造することが推奨される。

【0028】即ち、前記したポリオレフィン系樹脂にポリシロキサンの分子鎖が化学結合した変性ポリオレフィン系樹脂を少なくとも一部として含むポリオレフィン系樹脂80~50重量%、好適には80~60重量%と平均分子量100,000~5,000,000のポリシロキサン20~50重量%、好適には20~40重量%とからなるポリオレフィン系樹脂組成物をフィルム状物に成形し、該フィルム状物中に微分散するポリシロキサンガムを有機溶剤にて抽出する方法により製造するのが好ましい。

【0029】通常、ポリシロキサンガムは、ポリオレフィン系樹脂に対して十分に微分散させることが困難である。ところが、上記方法では、使用するポリオレフィン系樹脂が、ポリシロキサンの分子鎖が化学結合した変性体を含有しているため、両者の相溶性が大幅に向上し、良好に該ポリシロキサンガムをポリオレフィン系樹脂中に微分散させることが可能になる。そうして、このポリ

シロキサンガムが微分散されるポリオレフィン系樹脂組成物は、製膜性や延伸性等も良好である。従って、容易にフィルム状に成形することができ、さらに、このようにして成形されたフィルム状物中に微分散する上記ポリシロキサンガムは、有機溶剤により容易に抽出可能である。よって、上記方法によれば、前記多孔性状を呈し、電池セパレーターとして使用して良好に使用できる多孔性フィルムを生産性よく製造することができる。

【0030】なお、この製造方法において、前記した表面粗さ（Ra）が1.0 μm 以下である多孔性フィルムを得るためには、変性ポリオレフィン系樹脂のベースとなるポリオレフィン系樹脂として、 α -オレフィンの単独重合体、又は主構成成分の α -オレフィン単位を80モル%以上、好ましくは85モル%以上含む α -オレフィン同士のランダム共重合体を用いるのが好適である。また、変性ポリオレフィン系樹脂を未変性のポリオレフィン系樹脂で希釈して用いる場合は、該希釈用の未変性ポリオレフィン系樹脂として、上記ポリオレフィン系樹脂であって、変性ポリオレフィン系樹脂のベースとなるポリオレフィン系樹脂と同種の α -オレフィンを主構成単位としたものを用いるのが好ましい。例えば、変性ポリオレフィン系樹脂が、変性プロピレン単独重合体やプロピレン単位が80モル%以上であるプロピレン-エチレンランダム共重合体の変性体であれば、未変性のポリオレフィン系樹脂としても、プロピレン単独重合体や上記プロピレン単位の含有量のプロピレン-エチレンランダム共重合体を用いるのが好ましい。このようにすれば、ポリオレフィン系樹脂がフィルムが平滑になり易い種類のものであり、且つ変性ポリオレフィン系樹脂と希釈用の未変性ポリオレフィン系樹脂とが同種で相溶性が良好であるため、得られる多孔性フィルムの表面粗さ（Ra）は小さくなる。

【0031】そして、多孔性フィルムの表面粗さ（Ra）を1.0 μm 以下にするためには、フィルム状に成形する前のポリオレフィン系樹脂とポリシロキサンガムとからなるポリオレフィン系樹脂組成物の230℃で測定したメルトフローレートが、1~50 g/10分、好ましくは3~30 g/10分となるように制御するのが好ましい。このようにすれば、該ポリオレフィン系樹脂組成物中のポリシロキサンガムの分散粒子径が小さくなり易くなるため、得られる多孔性フィルムの平滑性はさらに増し、表面粗さ（Ra）が1.0 μm 以下の多孔性フィルムが得られる。

【0032】上記製造方法において使用するポリシロキサンガムは、上記平均分子量のポリシロキサンである限り特に制限されるものではない。シロキサン単位を構成する珪素原子に結合している基としては、特に制限されるものではないが、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基等の好適には炭素数1~8のアルキル基、フェニル基等のアール基等が好適である。

【0033】こうしたポリシロキサンガムとしては、具体的には、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルプロピルシロキサン、ポリジプロピルシロキサン、ポリメチルオクチルシロキサン、ポリジオクチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン等の公知のポリシロキサンが挙げられる。中でも、ポリジメチルシロキサンが経済的な点から好ましく採用できる。こうしたポリシロキサンガムを構成するポリシロキサンの分子鎖は、直鎖状のものでも、分岐しているものでも良い。さらに、分散性、成形加工性において、特に問題がない限り、分子内に若干の架橋構造を有しているものでも良い。また、少量のビニル基等を有しているものでも良い。これらのポリシロキサンは、1種を単独で用いても、また、2種以上を混合して用いても良い。

【0034】このポリシロキサンガムの平均分子量は、100, 000~5, 000, 000であることが重要であるが、ポリオレフィン系樹脂との混合を十分にこなうために、好ましくは100, 000~2, 000, 000、より好ましくは200, 000~1, 500, 000の範囲のものを使用される。ポリシロキサンガムの平均分子量が100, 000未満であると、孔形成が十分でなくなる他、押し出し機のスクリーンの空回りも起こりやすくなり成形加工性が低下する。他方、ポリシロキサンガムの平均分子量が5, 000, 000を越えると粘度が高すぎるため、ポリオレフィン系樹脂との混合が十分に行えなくなってしまうため好ましくない。

【0035】本発明において、前記ポリオレフィン系樹脂とポリシロキサンガムの混合割合は、ポリオレフィン系樹脂80~50重量%に対してポリシロキサンガムが20~50重量%、好ましくは、ポリオレフィン系樹脂80~60重量%に対してポリシロキサンガムが20~40重量%であることが必要である。ポリシロキサンガムの混合割合が20重量%より少ないと、多孔化が十分におこらず、他方、ポリシロキサンガムの混合割合が50重量%より多いと得られる多孔性フィルムの平均孔径が3 μm を超え、また空隙率が50%を超え、本発明の多孔性フィルムを得ることができなくなるばかりか、機械的強度が極端に低下するため好ましくない。

【0036】ポリオレフィン系樹脂とポリシロキサンガムの混合は、押し出し機により混練することが、ポリシロキサンガムの分散性を向上させる点で好ましく、特に2軸押し出し機での混練が推奨される。また、該ポリオレフィン系樹脂に含まれる変性ポリオレフィン樹脂を前記した方法により製造する際において、反応性基を有するオレフィンの共重合体、及び該反応性基と反応する基を有するポリシロキサンと共に、このポリシロキサンガムに先に混合しておき、変性ポリオレフィン樹脂の製造と同時に上記ポリオレフィン系樹脂組成物を得ても良い。こうした方法の採用により本発明の多孔性フィルムは、非常に簡便で、且つ生産性よく、経済的に得ることができ

好ましい。

【0037】上記製造方法において、ポリオレフィン系樹脂組成物のフィルム状物への成形は、公知の方法が何ら制限なく採用される。例えば、Tダイ法、カレンダー法やインフレーション法など公知の方法が採用される。また、得られたフィルム状物は、少なくとも1方向に延伸することが、該多孔性フィルムの機械的強度を向上させる上で好ましい。延伸方法は公知の方法が何ら制限なく採用でき、例えば、ロール1軸延伸、圧延、逐次2軸延伸、同時2軸延伸、インフレーション法延伸等が挙げられ、延伸倍率は、面積倍率で1.1～5.0倍の範囲が好ましく採用できる。

【0038】次いで、得られたフィルム状物は、微分散しているポリシロキサンガムが有機溶剤により抽出されて多孔化される。有機溶剤としては、ポリシロキサンガムの溶解性が高いものを適宜使用すればよい。具体的には、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの炭化水素類、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、塩化メチレン、クロロホルムなどの塩素系炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、酢酸メチルエステル、酢酸エチルエステルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などが挙げられ、特に炭化水素類が好適に使用できる。これらの溶剤は1種を単独で用いても、また、2種以上を混合して用いても良い。抽出操作としては、多孔性フィルムをこれらの有機溶剤溶に浸漬したり、多孔性フィルムにこれらの有機溶剤を吹き付ける方法等が採用される。

【0039】なお、多孔性フィルムが延伸されてなるものの場合、これらの有機溶剤によるポリシロキサンガムの抽出操作は、上記延伸操作を行う前に実施しても良いが、得られる多孔性フィルムの平均孔径が比較的大きなものになり易いため、平均孔径が小さいフィルムを製造することが所望されるときは、該延伸操作を終えた後に、実施するのが好ましい。

【0040】このようにして多孔化されたフィルムは、溶法により乾燥すればよい。また、乾燥した多孔性フィルムは、50℃～融点の温度範囲内で熱固定することが好ましい。

【0041】本発明の多孔性フィルムには、本発明の効果を損なわない範囲で、熱可塑性樹脂に通常添加することが知られている種々の添加剤、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、塩素補足剤、結晶核剤、帯電防止剤、滑剤、ブローキング防止剤、充填剤、光安定剤、抗菌剤、顔度保持剤等を添加しても良い。

【0042】また、これらの方法により得られる本発明の多孔性フィルムは、コロナ放電処理を施すこともできる。コロナ放電処理を行なう雰囲気は、特に制限される

ものではなく、例えば空気、窒素ガス、炭酸ガス、アルゴンガス等の雰囲気下で行なうことができる。通常は、空気あるいは窒素ガス中で行うのが一般的である。さらに、必要に応じてプラズマ処理、イオン交換基変性処理等の親水化処理も適宜施すことができる。

【0043】本発明の多孔性フィルムは、如何なる用途に使用しても良いが、特に、有機電解液や有機ゲル状電解質が使用されるリチウムイオン電池やリチウム電池等の電池用セパレーターに好適に使用し得る。その場合、多孔性フィルムは、そのまま単層フィルムとして使用しても良いが、該多孔性フィルムの樹脂成分の異なる2種以上のものを用い、少なくとも一層は連通孔の閉塞温度が100～140℃である層であり、且つ少なくとも一層はフィルムの形状保持温度が145～170℃である層であるように積層した複層多孔性フィルムとして使用するのにより好ましい。

【0044】即ち、電池は、外部短絡や接続などにより電池内部に異常電流が流れると、電池内部の温度が著しく上昇し、電池を組み込んだ電子機器に熱的ダメージを与えたり、電池が破裂する危険性がある。そのため、電池用セパレーターには、電池内部に異常電流による温度上昇があった場合には、樹脂が溶解して多孔性フィルムの連通孔を閉塞させ、電気抵抗を増大させて電池反応を停止させる機能が備わっていることが望ましい(シャットダウン特性)。この連通孔の閉塞温度は、電池の実用上の温度条件等も考慮すれば、100～140℃であるのが望ましい。

【0045】さらに、電池用セパレーターには、シャットダウン特性により連通孔が閉塞した後でもフィルムの形状を保持し、電極間の短絡を防ぐ特性も備わっていることも望まれる(高温形状保持特性)。そのため、本発明の多孔性フィルムは、使用されるポリオレフィン系樹脂の成形性等を考慮すると、フィルムの形状保持温度が145～170℃であることが望まれる。

【0046】このシャットダウン特性と高温形状保持特性の各々の条件を満たす多孔性フィルムを単層フィルムで実現することは困難であり、そのため本発明では、上記構成の複層多孔性フィルムとして使用するのが好ましい。特に、連通孔の閉塞温度が100～140℃である層を中心層とし、その両外層にフィルムの形状保持温度が145～170℃である層を積層した3層構造とするのが好ましい。

【0047】また、このような複層多孔性フィルムである場合、最外層を形成する多孔性フィルムは、表面粗さ(Ra)を1.0μm以下のものにするのが好ましい。特に、両最外層とも、かかる表面粗さ(Ra)のものにするのが良好である。

【0048】ここで、連通孔の閉塞温度が100～140℃である層は、融点上記温度であるポリオレフィン系樹脂を主成分としたものにより通常は構成される。こ

うしたポリオレフィン系樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリブテン-1、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体、無水マレイン酸変性ポリオレフィン等が挙げられる。

【0049】他方、フィルム形状保持温度が145～170℃である層は、融点以上記述温度であるポリオレフィン系樹脂を主成分としたものにより通常は構成される。こうしたポリオレフィン系樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体、無水マレイン酸変性ポリプロピレン等が挙げられる。

【0050】なお、本発明において、フィルムの形状保持温度とは、熱的機械特性分析 Thermal Mechanical Analysis (TMA) 分析に基づき測定したものであり、TMA測定装置を用い、測定サンプル幅2mm、チャック間距離5mm、昇温速度2℃/分、荷重2gの条件下で昇温した時において、測定サンプルが破断したときの温度をいうものである。

【0051】本発明において、上記複層多孔性フィルムは、それぞれの層を構成するためのポリオレフィン系樹脂組成物を、共押出し成形することにより製造しても良いし、各々単層の多孔性フィルムとして製造されたもの同士を貼り合わせて製造しても良い。また、この貼り合わせは、フィルムを2方向に延伸する過程における、1方向への延伸が終わった状態後で実施しても良い。共押出し成形により複層とする方法が、製造上簡便であり好ましく採用される。

【0052】なお、上記複層多孔性フィルムにおいて、連通孔の閉塞温度が100～140℃である層とフィルム形状保持温度が145～170℃である層の厚みの比は、特に制限されるものではなく、シャットダウン特性と高温形状保持特性が発現し得る範囲内から適宜採択すればよい。

【0053】

【発明の効果】本発明の多孔性フィルムは、微細な孔径の連通孔が十分な空隙率で形成されており多孔性に優れている。そして、表面の滑り性が非常に良好であり、通常、フィルム同士の動摩擦係数が0.4以下、好ましくは0.25以下、さらに好ましくは0.15以下の優れた値を有している。従って、このように多孔性状及び滑り性に優れる本発明の多孔性フィルムは、電池用セパレーターとして用いた場合には、電気抵抗値等が小さく良好な電池特性を有するものになり、且つ製造時の金属芯の引き抜き性、即ち、電極と電池用セパレーターを重ね合わせた状態で金属芯にコイル状に巻き付け、これを円筒型電池に組み込んだ後、該金属芯を引き抜く時の引き抜き性に優れたものにより製造上有利である。

【0054】また、本発明の多孔性フィルムは、ポリシロキサン鎖による架橋構造を付与することも可能で、機械的強度に優れたものが得られ、さらに、押出し機内反応を利用することにより、非常に簡便で、且つ生産性よく、経済的に製造することができる。

【0055】その他、本発明の多孔性フィルムは、良好な多孔性状を利用して、ガス分離膜、ガス富化膜、液体分離膜、液体精製膜、ろ過膜、吸着フィルター、衣料用(防水用品、スポーツウエア、手荷着、防護服など)、合成紙、吸湿バック用、おむつ用、カイロ用、建築資材用等としても好適に用いることができる。

【0056】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0057】以下の実施例において用いた測定方法について説明する。

【0058】(1) ポリシロキサン含有量：予め、所定量のポリシロキサンを含んだ樹脂を用い、蛍光X線分析により、ポリシロキサン含有量の検量線を作成した。本検量線に基づき、蛍光X線分析によって、多孔性フィルムに含有されるポリシロキサンの量を測定した。

【0059】(2) 融点：示差熱量計にて測定し、得られる融解曲線により、主ピークの温度を測定した。

【0060】(3) 通気度 (秒/100cm²) : JIS P 8117 に準じて測定した。

【0061】(4) 平均孔径 (μm) : 水銀ポロシメーターにより、微細孔孔径の分布を測定し、数平均を平均孔径として求めた。なお、比較例1及び比較例3について、走査型顕微鏡により表面の孔径状を観察し、その孔の長軸および短軸を測定し、平均長軸および平均短軸の相乗平均を平均孔径として求めた。

【0062】(5) 表面粗さ (Ra) (μm) : 表面粗さ測定器 (小坂研究所製サーフコグナ TDF-3A) を用い、測定速度0.5mm/秒、測定力0.07g、針2μm ダイヤモンド、カットオフ値0.8mm、評価長さ4mm、縦倍率500、横倍率100の条件により、JIS B 0601 に準じてサンプルの流れ方向 (MD) を測定した。

【0063】(6) 空隙率 (%) : 比重法により、次式から求めた。空隙率 = (空孔容積/無孔膜容積) × 100

(7) 連通孔の閉塞温度 : オープン中に多孔性フィルムを入れ、2分間所定の温度で加熱後、通気度を測定し、通気度が3000秒/100cm²となった温度を孔の閉塞温度とした。

【0064】(8) フィルムの形状保持温度 : セイコー電子工業社製 TMA/SS150C 装置を用い、測定サンプル幅2mm、チャック間距離5mm、昇温速度2℃/分、荷重2gの条件下で昇温試験を行い、測定サンプル

が破断したときの温度をフィルムの形状保持温度とした。

【0065】(9) 電気抵抗値：プロピレンカーボネートと、2-ジメチルシキエタンの同容量ずつの混合液に、電解質として過塩素酸リチウムを1モル/リットルの濃度になるように溶解した電解液を用い、2室型セル(有効膜面積1cm²、電極には白金電極を使用)に、多孔性フィルムをはさみ電解液を含ませ、LCRメーターを用いて、25℃、1KHzの交流下で測定した。

【0066】(10) 動摩擦係数：ASTM D 189 4に準じて測定した。

(11) 引張破断強度(MD)：流れ方向(MD)に10mmの短冊状に切り出し測定サンプルを得た。この測定サンプルについて、オートグラフを用い、測定長さを40mm、引張速度を300mm/分の条件で引張試験を行い、破断時の強度を測定した。

【0067】実施例1

無水マレイン酸変性量0.7重量%、融点160℃、メルトフローレイト(MFR)(230℃)37g/10分の無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンブロック共重合体2.2重量%(プロピレン単位の含有量8.8モル%)、平均分子量3,700、アミノ当量1,600の、アミノ変性ポリジメチルシロキサン(東芝シリコン社製TSF4706)5重量%、メルトフローレイト(MFR)(230℃)1.5g/10分、融点163℃のプロピレン単独重合体4.1重量%および平均分子量500,000のポリジメチルシロキサンガム3.2重量%の混合物を2軸押出し機により190〜220℃で混練し、ポリオレフィン系樹脂組成物を得た。このポリオレフィン系樹脂組成物のMFR(230℃)は7.0g/10分であった。

【0068】得られたポリオレフィン系樹脂組成物をT型ダイス押出し機により220℃の樹脂温度でシート状に押出し、60℃に保った冷却ロールで引き取りながら厚さ650μmのシートを得た。引き続き、得られたシートを145℃に加熱したロール間でフィルムの流れ方向(MD方向)に5倍延伸し、さらにテンターによって163℃で上記と直角の方向(TD方向)に5倍に逐次2軸延伸を行ない厚み25μmの2軸延伸フィルムを得た。得られた2軸延伸フィルムをn-ヘキサン浴に浸漬し、可溶成分を除去した。その後乾燥して、厚さ25μmの多孔性フィルムを得た。

【0069】得られた多孔性フィルムのIRスペクトルを確認したところ、未反応のアミノ変性ポリジメチルシロキサンのアミノ基に由来する3400cm⁻¹付近の吸収が消失しており、未反応のアミノ変性ポリジメチルシロキサンがほとんど残留していないことが確認された。また、無水カルボン酸のカルボニル基に由来する1850cm⁻¹、1780cm⁻¹付近の吸収も確認できなかったことから、未反応の無水マレイン酸基もほとんど残留してい

ないことを確認した。

【0070】得られた多孔性フィルムの物性を表1に示した。

【0071】実施例2

実施例1において、ポリオレフィン系樹脂組成物を、無水マレイン酸変性量0.7重量%、融点160℃、MFR(230℃)37g/10分の無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンブロック共重合体2.2重量%(プロピレン単位の含有量8.8モル%)2.2重量%、平均分子量2,600、アミノ当量2,500のアミノ変性ポリジメチルシロキサン(東芝シリコン社製TSF4701)8重量%、MFR(230℃)1.5g/10分、融点163℃のプロピレン単独重合体3.8重量%および平均分子量500,000のポリジメチルシロキサンガム3.2重量%を用いて得た以外は、実施例1と同様にして、厚さ25μmの多孔性フィルムを得た。なお、ポリオレフィン系樹脂組成物のMFR(230℃)は4.0g/10分であった。

【0072】得られた多孔性フィルムの物性を表1に示した。

【0073】実施例3

無水マレイン酸変性量0.7重量%、融点160℃、MFR(230℃)37g/10分の無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンブロック共重合体2.2重量%(プロピレン単位の含有量8.8モル%)、平均分子量3,700、アミノ当量1,600のアミノ変性ポリジメチルシロキサン(東芝シリコン社製TSF4706)5重量%、MFR(230℃)1.5g/10分、融点163℃のプロピレン単独重合体3.1重量%および平均分子量1,000,000のポリジメチルシロキサンガム4.2重量%からなる混合物を2軸押出し機により190〜220℃で混練し、ポリオレフィン系樹脂組成物を得た。このポリオレフィン系樹脂組成物のMFR(230℃)は9.1g/10分であった。

【0074】得られたポリオレフィン系樹脂組成物をT型ダイス押出し機により220℃の樹脂温度でシート状に押出し、60℃に保った冷却ロールで引き取りながら厚さ550μmのシートを得た。得られたシートを2軸延伸機にセットして、温度146℃、延伸速度2m/分で5倍×5倍に同時2軸延伸を行い、厚み25μmの2軸延伸フィルムを得た。得られた2軸延伸フィルムをn-ヘキサン浴に浸漬し、可溶成分を除去した。その後乾燥して、厚さ25μmの多孔性フィルムを得た。得られた多孔性フィルムの物性を表1に示した。

【0075】実施例4

実施例3において、ポリオレフィン系樹脂組成物を、プロピレン単独重合体の混合量が4.8重量%であり、ポリジメチルシロキサンガムの混合量が2.5重量%であり、無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンブロック共重合体とアミノ変性ポリジメチルシロキサンの混合量は変

15

更しない得た以外は実施例3と同様にして厚さ25 μ mの多孔性フィルムを得た。なお、ポリオレフィン系樹脂組成物のMFR(230℃)は4.2g/10分であった。

【0076】得られた多孔性フィルムの物性を表1に示した。

【0077】実施例5

実施例3において、ポリオレフィン系樹脂組成物を、無水マレイン酸変性量1.2重量%、融点160℃、MFR(230℃)5.3g/10分の無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンブロック共重合体(プロピレン単位の含有量8.8モル%)4.8重量%、平均分子量3,700、アミノ当量1,600のアミノ変性ポリジメチルシロキサン(東芝シリコン社製TSF4706)7重量%、平均分子量2,600、アミノ当量2,500のアミノ変性ポリジメチルシロキサン(東芝シリコン社製TSF4701)7重量%、MFR(230℃)1.5g/10分、融点163℃のプロピレン単独重合体10重量%および平均分子量500,000のポリジメチルシロキサンガム2.8重量%を用いて得た以外は、実施例3と同様にして、厚さ25 μ mの多孔性フィルムを得た。なお、ポリオレフィン系樹脂組成物のMFR(230℃)は2.1g/10分であった。

【0078】得られた多孔性フィルムの物性を表1に示した。

【0079】実施例6

実施例3において、ポリオレフィン系樹脂組成物を、無水マレイン酸変性量0.7重量%、融点160℃、MFR(230℃)3.7g/10分の無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンブロック共重合体(プロピレン単位の含有量8.8モル%)2.2重量%、平均分子量3,700、アミノ当量1,600のアミノ変性ポリジメチルシロキサン(東芝シリコン社製TSF4706)5重量%、MFR(190℃)1g/10分、融点135℃の高密度ポリエチレン4.3重量%および平均分子量500,000のポリジメチルシロキサンガム3.0重量%を用いて得て、温度143℃で延伸した以外は、実施例3と同様にして、厚さ25 μ mの多孔性フィルムを得た。なお、ポリオレフィン系樹脂組成物のMFR(230℃)は3.0g/10分であった。

【0080】得られた多孔性フィルムの物性を表1に示した。

【0081】実施例7

実施例3において、ポリオレフィン系樹脂組成物を、無水マレイン酸変性量0.7重量%、融点150℃、MFR(230℃)6.1g/10分の無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンランダム共重合体(プロピレン単位の含有量9.6モル%)2.2重量%、平均分子量3,700、アミノ当量1,600のアミノ変性ポリジメチルシロキサン(東芝シリコン社製TSF4706)5重量

16

%、MFR(190℃)0.2g/10分、融点123℃のブテン-1単独重合体4.1重量%および平均分子量500,000のポリジメチルシロキサンガム3.2重量%を用いて得て、温度134℃で延伸した以外は、実施例3と同様にして、厚さ25 μ mの多孔性フィルムを得た。なお、ポリオレフィン系樹脂組成物のMFR(230℃)は2.5g/10分であった。

【0082】得られた多孔性フィルムの物性を表1に示した。

【0083】実施例8

実施例3において、ポリオレフィン系樹脂組成物を、無水マレイン酸変性量0.7重量%、融点160℃、MFR(230℃)3.7g/10分の無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンブロック共重合体(プロピレン単位の含有量8.8モル%)2.2重量%、平均分子量3,700、アミノ当量1,600のアミノ変性ポリジメチルシロキサン(東芝シリコン社製TSF4706)5重量%、MFR(230℃)1.5g/10分、融点148℃のエチレン-プロピレンランダム共重合体(プロピレン単位の含有量9.6モル%)4.1重量%および平均分子量500,000のポリジメチルシロキサンガム3.2重量%を用いて得て、温度144℃で延伸した以外は、実施例3と同様にして、厚さ25 μ mの多孔性フィルムを得た。なお、ポリオレフィン系樹脂組成物のMFR(230℃)は8.0g/10分であった。

【0084】得られた多孔性フィルムの物性を表1に示した。

【0085】実施例9

実施例6のポリオレフィン系樹脂組成物が中心層、実施例1で得られたポリオレフィン系樹脂組成物が両外層となるように、樹脂温度200~220℃で、3台の押出し機による共押出しを行ない、60℃に保った冷却ロールで引き取りながら層構成が1:1:1からなる厚み650 μ mの3層構造の複層シートを作成した。引き続き、得られた複層シートを142℃に加熱したロール間でMD方向に5倍延伸し、さらにテンターによって158℃でTD方向に5倍に逐次2軸延伸を行ない厚み25 μ mの2軸延伸フィルムを得た。得られた2軸延伸フィルムをn-ヘキサン浴に浸漬し、可溶成分を除去した。その後乾燥して、厚さ25 μ mの複層多孔性フィルムを得た。

【0086】得られた複層多孔性フィルムの物性を表1に示した。

【0087】実施例10

実施例7のポリオレフィン系樹脂組成物が中心層、実施例8で得られたポリオレフィン系樹脂組成物が両外層となるようにして複層シートを得、これを134℃でMD方向に延伸し、148℃でTD方向に延伸した以外は、実施例9と同様にして複層多孔性フィルムを得た。

【0088】得られた複層多孔性フィルムの物性を表1

に示した。

【0089】比較例 1

実施例 1 において、ポリオレフィン系樹脂組成物として、平均分子量 3,700、アミノ当量 1,600 のアミノ変性ポリジメチルシロキサン 5 重量%、MFR (230℃) 1.5g/10 分、融点 163℃のプロピレン単独重合体 70 重量%および平均分子量 500,000 のポリジメチルシロキサンガム 25 重量%からなるものを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、厚さ 25 μm の多孔性フィルムを得た。

【0090】得られた多孔性フィルムの物性を表 1 に示した。

【0091】比較例 2

実施例 1 において、ポリオレフィン系樹脂組成物として、無水マレイン酸変性量 0.7 重量%、融点 160℃、MFR (230℃) 3.7g/10 分の無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンブロック共重合体 (プロピレン単位の含有量 88 モル%) 22 重量%、平均分子量 3,700、アミノ当量 1,600 のアミノ変性ポリジメチルシロキサン 5 重量%および MFR (230℃) 1.5g

* / 10 分、融点 163℃のプロピレン単独重合体 73 重量%からなるものを用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行なって、厚さ 25 μm のフィルムを得た。

【0092】得られたフィルムの物性を表 1 に示した。

【0093】比較例 3

実施例 1 において、ポリオレフィン系樹脂組成物として、無水マレイン酸変性量 0.7 重量%、融点 160℃、MFR (230℃) 3.7g/10 分の無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンブロック共重合体 (プロピレン単位の含有量 88 モル%) 22 重量%、MFR (230℃) 1.5g/10 分、融点 163℃のプロピレン単独重合体 50 重量%および平均分子量 500,000 のポリジメチルシロキサンガム 28 重量%からなるものを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、厚さ 25 μm の多孔性フィルムを得た。

【0094】得られた多孔性フィルムの物性を表 1 に示した。

【0095】

【表 1】

* 20
表 1

	平均分子量 (wt%)	粘度 (Pa·s/100°C)	平均孔径 (μm)	表面粗さRa (μm)	空隙率 (%)	閉塞温度 (°C)	形状保持 温度 (°C)	電気 抵抗値 (Ω/cm)	耐摩 擦係 数 (μ)	引張強 度 (Kgf/cm ²)
実施例 1	3.5	900	0.22	1.44	37	162	162	3	0.18	6.5
実施例 2	4.2	1300	0.54	1.37	35	161	161	4	0.15	7.2
実施例 3	4.0	600	1.50	1.18	46	161	162	2	0.18	5.0
実施例 4	3.4	1400	0.08	1.10	26	161	161	3	0.20	9.1
実施例 5	12.0	1200	1.11	1.34	33	161	161	4	0.15	5.0
実施例 6	3.4	700	0.50	1.65	35	135	154	2	0.22	4.5
実施例 7	3.3	1000	0.28	1.22	36	122	146	3	0.27	3.8
実施例 8	3.4	1300	0.28	1.15	37	146	155	5	0.20	3.9
実施例 9	3.5	800	0.38	1.38	35	135	152	2	0.16	7.8
実施例 10	3.4	1200	0.28	1.06	37	122	155	4	0.21	4.6
比較例 1	0.2	70	7.1	1.83	30	閉塞せず	161	測定不能	0.43	4.5
比較例 2	3.7	∞	—	0.65	0	—	162	—	0.18	12.1
比較例 3	0.2	50	8.3	2.03	27	閉塞せず	161	測定不能	0.48	3.8

【0096】実施例 11

無水マレイン酸変性量 0.6 重量%、融点 163℃、MFR (230℃) 3.3g/10 分の無水マレイン酸変性プロピレン単独重合体 11 重量%、平均分子量 3,700、アミノ当量 1,600 のアミノ変性ポリジメチルシロキサン (東芝シリコン社製 TSF4706) 7 重量%、MFR (230℃) 10g/10 分、融点 163℃のプロピレン単独重合体 50 重量%および平均分子量 500,000 のポリジメチルシロキサンガム 32 重量%の混合物を 2 軸押出し機により 230℃で混練し、ポリオレフィン系樹脂組成物を得た。このポリオレフィン系樹脂組成物の MFR (230℃) は 1.3g/10 分

であった。

【0097】得られたポリオレフィン系樹脂組成物を T 型ダイス押出し機により 230℃の樹脂温度でシート状に押出した以外は実施例 1 と同様にして厚み 25 μm の 2 軸延伸フィルムを得た。

【0098】得られた多孔性フィルムの物性を表 2 に示した。

【0099】実施例 12

実施例 11 において、ポリオレフィン系樹脂組成物を、無水マレイン酸変性量 0.6 重量%、融点 163℃、MFR (230℃) 3.3g/10 分の無水マレイン酸変性プロピレン単独重合体 11 重量%、平均分子量 2,60

0、アミノ当量2、500のミノ変性ポリジメチルシロキサン（東芝シリコン社製TSF4701）3、5重量%、平均分子量3、700、アミノ当量1、600のミノ変性ポリジメチルシロキサン（東芝シリコン社製TSF4706）3、5重量%、MFR（230℃）10g/10分、融点163℃のプロピレン単独重合体50重量%および平均分子量500、000のポリジメチルシロキサンガム32重量%を用いて得た以外は、実施例11と同様にして、厚さ25μmの多孔性フィルムを得た。なお、ポリオレフィン系樹脂組成物のMFR（230℃）は11、2g/10分であった。

【0100】得られた多孔性フィルムの物性を表2に示した。

【0101】実施例13

実施例11において、ポリオレフィン系樹脂組成物を、無水マレイン酸変性量0、6重量%、融点163℃、MFR（230℃）33g/10分の無水マレイン酸変性プロピレン単独重合体11重量%、平均分子量3、700、アミノ当量1、600のミノ変性ポリジメチルシロキサン（東芝シリコン社製TSF4706）7重量%、MFR（230℃）1、5g/10分、融点163℃のプロピレン単独重合体50重量%および平均分子量500、000のポリジメチルシロキサンガム32重量%を用いて得た以外は、実施例11と同様にして、厚さ25μmの多孔性フィルムを得た。なお、ポリオレフィン系樹脂組成物のMFR（230℃）は8、3g/10分であった。

【0102】得られた多孔性フィルムの物性を表2に示した。

【0103】実施例14

無水マレイン酸変性量0、7重量%、融点160℃、MFR（230℃）37g/10分の無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンブロック共重合体（プロピレン単位の含有量88モル%）6重量%、平均分子量3、700、アミノ当量1、600のミノ変性ポリジメチルシロキサン（東芝シリコン社製TSF4706）7重量%、MFR（190℃）1、1g/10分、融点131℃のエチレン単独重合体55重量%および平均分子量500、000のポリジメチルシロキサンガム32重量%の混合物を2軸押出し機により230℃で混練し、ポリオレフィン系樹脂組成物を得た。このポリオレフィン系樹脂組成物のMFR（230℃）は3、9g/10分であった。

【0104】このポリオレフィン系樹脂組成物が中心層、実施例11で得られたポリオレフィン系樹脂組成物が両外層となるように、樹脂温度220～260℃で、3台の押出し機による共押出しを行い、60℃に保った冷却ロールで引き取りながら層構成が1：1：1からなる厚み650μmの3層構造の複層シートを作成した。引き続き、得られた複層シートを140℃に加熱し

たロール間でMD方向に5倍延伸し、さらにテンターによって157℃でTD方向に5倍に逐次2軸延伸を行ない厚み25μmの2軸延伸フィルムを得た以外は実施例9と同様にして厚さ25μmの複層多孔性フィルムを得た。

【0105】得られた複層多孔性フィルムの物性を表2に示した。

【0106】実施例15

実施例11において、ポリオレフィン系樹脂組成物を、無水マレイン酸変性量0、7重量%、融点160℃、MFR（230℃）45g/10分の無水マレイン酸変性エチレン-プロピレンランダム共重合体（プロピレン単位の含有量99、5モル%）11重量%、平均分子量3、700、アミノ当量1、600のミノ変性ポリジメチルシロキサン（東芝シリコン社製TSF4706）7重量%、MFR（230℃）1、5g/10分、融点163℃のプロピレン単独重合体50重量%および平均分子量500、000のポリジメチルシロキサンガム32重量%を用いて得た以外は、実施例11と同様にして、厚さ25μmの多孔性フィルムを得た。なお、ポリオレフィン系樹脂組成物のMFR（230℃）は8、8g/10分であった。

【0107】得られた多孔性フィルムの物性を表2に示した。

【0108】実施例16

実施例15の延伸条件において、温度147℃、延伸速度2m/分で5倍×5倍に同時2軸延伸を行った以外は、実施例15と同様にして、厚さ25μmの多孔性フィルムを得た。

【0109】得られた多孔性フィルムの物性を表2に示した。

【0110】実施例17

実施例11において、ポリオレフィン系樹脂組成物を、無水マレイン酸変性量0、9重量%、融点163℃、MFR（230℃）48g/10分の無水マレイン酸変性プロピレン単独重合体44重量%、平均分子量3、700、アミノ当量1、600のミノ変性ポリジメチルシロキサン（東芝シリコン社製TSF4706）16重量%、MFR（230℃）10g/10分、融点163℃のプロピレン単独重合体8重量%および平均分子量500、000のポリジメチルシロキサンガム32重量%を用いて得た以外は、実施例11と同様にして、厚さ25μmの多孔性フィルムを得た。なお、ポリオレフィン系樹脂組成物のMFR（230℃）は15、2g/10分であった。

【0111】得られた多孔性フィルムの物性を表2に示した。

【0112】比較例4

実施例11において、ポリオレフィン系樹脂組成物が、MFR（230℃）10g/10分、融点163℃のプ

ロピレン単独重合体61重量%および平均分子量500,000のポリジメチルシロキサンガム39重量%であること以外は、実施例11と同様にして、厚さ25 μ mのフィルムを得た。

【0113】得られたフィルムの物性を表2に示した。
【0114】
【表2】

表2

	イソジブ 含有量 (wt%)	透過度 (秒/100cm ²)	平均孔径 (μ m)	表面粗さRa (μ m)	空隙率 (%)	閉塞温度 ($^{\circ}$ C)	形状保持 温度 ($^{\circ}$ C)	電気 抵抗値 (Ω /cm ²)	動摩擦 係数 (-)	引張破断 強度 (Kgf/cm ²)
実施例11	2.0	800	0.11	0.48	40	160	161	3	0.11	9.5
実施例12	1.8	1050	0.18	0.49	39	160	160	4	0.12	9.6
実施例13	2.0	1000	0.13	0.64	40	160	161	4	0.13	8.8
実施例14	1.8	800	0.10	0.56	42	130	158	6	0.13	8.5
実施例15	2.1	850	0.12	0.52	39	160	160	4	0.11	8.0
実施例16	2.1	1600	0.10	0.40	42	160	160	6	0.10	7.1
実施例17	12.3	900	0.10	0.40	40	158	158	5	0.09	6.0
比較例4	—	∞	2.40	2.78	—	—	148	—	0.44	2.1

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F1

テマコード(参考)

C08L 83/04

C08L 83/04

H01M 2/16

H01M 2/16

P

F ターム(参考) 4F074 AA16 AA16F AA17 AA22
AA23 AA24 AA25 AA26 AA28
AA90 AA94 AB01 CB03 CB17
CB28 CB34 CB43 CC02X
CC04Z CC10Y CC22X CC28Z
CC29Z CC32Z CC45 DA03
DA13 DA20 DA36 DA38 DA43
DA49 DA52
4F100 AK03A AK03B AK05 AK07
AK52 AK64 AL02 AL05A
AL05B AL06 AL07 AL08A
AL08B BA02 BA03 BA04
BA05 BA10A BA10B BA13
DD07A DD07B DJ00A DJ00B
EJ38 GB07 GB41 GB56 GB87
JA20A JA20B JG04 JK01
JK16 YY00A YY00B
4J002 BB03W BB05W BB06W BB07W
BB08W BB11W BB15W BB18W
BB19W BB20X BP02W CP03Y
CP17X FD170 GC00 GD00
GD05 GK01 GK03
5H021 BB04 BB13 CC00 CC02 CC04
EE04 EE15 HH01 HH02 HH03
HH06 HH07

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-007819

(43)Date of publication of application : 11.01.2000

(51)Int.Cl. C08J 9/26

B32B 5/32

B32B 27/32

C08L 23/00

C08L 83/04

H01M 2/16

(21)Application number : 10-286817 (71)Applicant : TOKUYAMA CORP

(22)Date of filing : 08.10.1998 (72)Inventor : UMEKAWA HIDEKI

OZAKI DAISUKE

(30)Priority

Priority number : 10111023

Priority date : 21.04.1998

Priority country : JP

(54) POROUS FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a porous film having good slipperiness and suitably usable as a battery separator.

SOLUTION: This porous film is obtained by forming a polyolefin-based resin composition consisting of 80-50 wt.% polyolefin-based resin containing a

modified polyolefin-based resin having a polysiloxane molecular chain chemically bonded to the polyolefin resin at least as a part thereof, and 20-50 wt.% polysiloxane gum having 100,000-5,000,000 average molecular weight, into a filmy shape, and extracting the polysiloxane gum finely dispersing in the obtained filmy product with an organic solvent. The porous film comprises the polyolefin-based resin composition and has 0.01-3 μm open cells and 20-50% porosity.

LEGAL STATUS [Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The porous film whose voidage the chain of a polysiloxane becomes polyolefine system resin from the polyolefine system resin which contains the denaturation polyolefine system resin which carried out the chemical bond as at least a part, and it has the free passage hole whose average aperture is 0.01-3 micrometers, and is 20 - 50%.

[Claim 2] The porous film according to claim 1 whose surface roughness (Ra) is 1.0 micrometers or less.

[Claim 3] The separator for cells which consists of a porous film according to

claim 1 or 2.

[Claim 4] At least one layer is a separator for cells which consists of a double layer porosity film with which it consists of a porous film whose configuration retention temperature of a film it comes to carry out the laminating of two or more sorts of porous films according to claim 1 or 2, and at least one layer consists of porous films whose lock out temperature of a free passage hole is 100-140 degrees C, and is 145-170 degrees C.

[Claim 5] The manufacture approach of the porous film according to claim 1 characterized by extracting the polysiloxane gum which fabricates the polyolefine system resin constituent which becomes polyolefine system resin from 80 - 50 % of the weight of polyolefine system resin and 20 - 50 % of the weight of polysiloxane gums of average molecular weight 100,000-5,000,000 which contain the denaturation polyolefine system resin in which the chain of a polysiloxane carried out the chemical bond as at least a part in a film-like object, and carries out micro-disperse into this film-like object by the organic solvent.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a porous film, a detailed porous film suitable as a separator for cells, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The porous film with which many detailed free passage holes were formed is used widely in various fields, such as a separator for a liquid, separation of gas, the film for purification, permeable membrane, ion exchange membrane, the filtration film, an adsorption filter, and cells. Such a porous film has the function for it to be arranged between a positive electrode and a negative electrode, and to prevent these short circuits, and to make ion penetrate, when used as for example, a separator for cells. As such a porous film, reactivity with the electrolytic solution is low, a mechanical strength is strong, what the hole has produced in homogeneity is desirable, and what makes polyolefine system resin a matrix from these is used suitably.

[0003] However, the porous film which consists of polyolefine system resin did not have enough slipping nature, and a film front face tended to get damaged, and it had the problem into which a crack tends to go. therefore -- for example, when a porous film is used for the above-mentioned separator for cells, neither the quality of the cell manufactured nor the workability at the time of manufacture is quite satisfactory -- it was not enough. For example, when a cell gestalt was

cylindrical, the drawing nature of the metal heart which twisted the electrode and the porous film at the time of manufacture had caused the big problem of being bad. Namely, although it is manufactured by drawing out this metal heart after usually twisting the above-mentioned cylindrical cell around the metal heart at a coiled form where an electrode and the separator for cells are piled up, and including this in a cylindrical cell When it slid like the above-mentioned porosity film made of polyolefine system resin and the sex used not sufficient thing, the drawing nature of this metal heart was bad, and that the heart does not fall out, or wind and gap arises had arisen plentifully.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] On the other hand, blending silicone oil with this resin is known as a means to improve the slipping nature in the porous film made of polyolefine system resin. However, silicone oil carried out bleed out to the front face with time, this thing dissolved in the electrolytic solution of a cell, and the porous film obtained by such approach had a possibility of having a bad influence on the charge-and-discharge property of a cell, when it used as a separator for cells.

[0005] Therefore, slipping nature is good and to develop the porous film which can be suitably used as a separator for cells was desired.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention persons have continued examination wholeheartedly in view of the above-mentioned technical problem. Consequently, it came to complete header this invention for the above-mentioned technical problem being solvable by using that in which the chain of a polysiloxane carried out the chemical bond as polyolefine system resin which constitutes a porous film.

[0007] That is, the chain of a polysiloxane becomes polyolefine system resin from the polyolefine system resin which contains the denaturation polyolefine system resin which carried out the chemical bond as at least a part, and this invention has the free passage hole whose average aperture is 0.01-3 micrometers, and is a porous film whose voidage is 20 - 50%.

[0008] In this invention, polyolefine system resin is used without a limit of a well-known thing. concrete -- ethylene, a propylene, butene-1, a pentene -1, a hexene -1, a heptene -1, octene -1, 4-methyl pentene -1, and 3-methylbutene-1 grade -- suitable -- carbon numbers 2-8 -- the homopolymers and these copolymers of the alpha olefin of carbon numbers 2-4, and the copolymer of an alpha olefin, other copolymerizable monomers, and the above-mentioned alpha olefin can be mentioned further more suitably. Any of a random copolymer or a block copolymer are sufficient as the copolymer of an alpha olefin. In the case of random copolymers, such as a propylene-ethylene random copolymer, if it says

in the alpha olefin unit which is the main constituent, i.e., the above-mentioned propylene-ethylene random copolymer, a propylene unit is desirable from the point that it obtains the porous film of good permeability more than 80 mol % and that it is more than 85 mol % preferably. Moreover, as an alpha olefin and other copolymerizable monomers, the ester of acrylic acids, such as a vinyl acetate; methyl acrylate, an ethyl acrylate, a methyl methacrylate, and ethyl methacrylate, or a methacrylic acid etc. can be mentioned.

[0009] An alpha olefin and other copolymerizable monomers may be monomers which have a reactant radical which carries out the following. These reactivity radical can be advantageously used, in case it manufactures by the manufacture approach which mentions later the denaturation polyolefine system resin used by this invention. Specifically as a reactant radical, a carboxyl group, a hydroxy group, an epoxy group, etc. can be mentioned.

[0010] The monomer which has hydroxy groups, such as monomer; 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, etc. which have a carboxyl group or its anhydride radicals, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, an itaconic acid, a citraconic acid, a maleic anhydride, itaconic acid anhydride, and an anhydrous citraconic acid, as a monomer which has the above-mentioned reactant radical, for example; the monomer which has epoxy groups, such as glycidyl methacrylate, can be mentioned.

[0011] In this invention, polyolefine system resin comes to contain the denaturation object in which the chain at least the part of whose is a polysiloxane carried out the chemical bond. Therefore, the porous film of this invention has the outstanding slipping nature. And since the chemical bond is carried out to polyolefine system resin, even if it does not carry out bleed out of the polysiloxane and a porous film is used for it as a battery separator, it is not eluted in the electrolytic solution.

[0012] Here, the chain of a polysiloxane is combined with the chain of polyolefine system resin as a side chain or a bridge formation part. Especially as a radical combined with the silicon atom which constitutes a siloxane unit, although not restricted, a methyl group, an ethyl group, the octyl radical of aryl groups, such as an alkyl group of carbon numbers 1-8 and a phenyl group, etc. are suitably desirable. Specifically, it is desirable that it is the chain with which kinds, such as a dimethylsiloxane unit, a diethyl siloxane unit, a dioctyl siloxane unit, a methylphenyl siloxane unit, and a diphenyl siloxane unit, or two sorts or more joined together repeatedly, and were formed. That which is mainly concerned with a dimethylsiloxane unit especially is desirable. Moreover, this chain may be a straight chain-like and may branch. Moreover, the chain may have the little vinyl group.

[0013] Although not restricted, as for especially the average molecular weight of

the chain of this polysiloxane, it is desirable 2,000-30,000, and that it is especially 2,000-10,000 in order to advance enough the reaction in an extruder mentioned later. Moreover, if the amount of association of the chain of a polysiloxane in denaturation polyolefine system resin takes into consideration the effectiveness of this invention, the ease of carrying out of manufacture of denaturation polyolefine system resin, etc., it is suitable for it that it is 1 - 20 % of the weight to polyolefine system resin.

[0014] That whole may be constituted from a denaturation object in which the chain of a polysiloxane carried out the chemical bond by the above, and the polyolefine system resin used in this invention may dilute this thing with non-denaturalized polyolefine system resin.

[0015] It is suitable that the content of good [of the slipping nature of the porous film obtained], good [of the dispersibility of the polysiloxane gum in the suitable manufacture approach of the porous film in this invention mentioned later], and the polysiloxane chain in all the polyolefine system resinous principles that constitute a porous film if the ease of carrying out of manufacture of denaturation polyolefine system resin etc. is further taken into consideration is 1 - 15 % of the weight more preferably one to 20% of the weight.

[0016] Moreover, in the measurement temperature (for example, if it is polypropylene 230 degrees C) specified according to the class of polyolefine, in

the case of denaturation polyolefine system resin, when it is native polyolefine system resin being general and for dilution 1-100g / that they are 10-80g / 10 minutes suitably, it is common [the melt flow rate of these polyolefine system resin] for 10 minutes 0.05-50g / that they are 0.1-20g / 10 minutes suitably for 10 minutes.

[0017] In this invention, the denaturation polyolefine system resin in which the chain of a polysiloxane carried out the chemical bond to the above-mentioned polyolefine system resin may be manufactured by what kind of well-known manufacture approach, for example, may carry out the polymerization of the siloxane on the chain of polyolefine system resin. the approach by the reaction of the copolymer of the olefin which has a reactant radical as shown below preferably, and the polysiloxane which has this reactant radical and the radical which reacts -- manufacture -- it is easy and suitable.

[0018] As an olefine copolymer which has a reactant radical, the copolymer of the above mentioned alpha olefin and the monomer which has a reactant radical is used. Specifically, an ethylene-acrylic-acid copolymer, an ethylene-methacrylic-acid copolymer, an ethylene-vinylalcohol copolymer, an ethylene-glycidyl methacrylate copolymer, an ethylene-2-hydroxyethyl methacrylate copolymer, an ethylene-ethyl acrylate-maleic-anhydride copolymer, maleic-anhydride denaturation polyethylene, maleic-anhydride denaturation

polypropylene, maleic-anhydride denaturation ethylene propylene rubber, etc. can be mentioned.

[0019] When the homopolymer of an alpha olefin or the copolymer of the monomer and alpha olefin which do not have an alpha olefin and a copolymerizable reactant radical is adopted as polyolefine system resin, it is necessary to introduce separately the reactant radical in which a reaction with a polysiloxane is possible. In this case, the well-known approach of denaturalizing by the monomer which generally has a carboxyl group or its anhydride radicals, such as a maleic acid or a maleic anhydride, is adopted. What is necessary is just to determine suitably the amount of denaturation of the polyolefine system resin by the monomer which has a carboxyl group or its anhydride radical according to the amount of installation of the polysiloxane for which it asks.

[0020] On the other hand, in what is constituted as a polysiloxane which has the reactant radical of the copolymer of such an olefin, and the radical which reacts by siloxane unit which was described above, the polysiloxane to which a part of radical combined with a silicon atom denaturalized by reactant radicals, such as the amino group, an epoxy group, hydroxyl, a sulfhydryl group, an alkyl halide radical, a carboxyl group, a vinyl group, a hydroxyl group, hydrogen, and a halogen, is mentioned. One sort may be independently used for these denaturation polysiloxanes, or two or more sorts may be mixed and used for

them.

[0021] In addition, the number of the reactant radicals in a polysiloxane one, and although you may be plurality, and the bridge is constructed, the direction can aim at improvement in a mechanical strength. However, surface roughening of the front face of the porous film which it was also considered that workability worsens even if it was constructing the bridge over excess not much, and was obtained is carried out, it is desirable that the number of surface roughness (Ra) is 1-10 as the number of averages in 1 molecule since [with desirable this invention] it becomes out of range, it is desirable that they are further 1.5-5 pieces, and it is especially desirable that they are 1.5-3 pieces. Moreover, any of the end of a principal chain and a side chain or both are sufficient as the joint location.

[0022] Two sorts of above-mentioned polymers can be mixed, and the denaturation polyolefine system resin the chain of the polysiloxane in this invention comes to carry out a chemical bond can be obtained the temperature which the reaction of a reactant radical produces, and by generally heating in temperature of 100-280 degrees C. It is desirable when fully kneading with an extruder on the occasion of heating advances a reaction. Furthermore, a catalyst may be added for reaction advance. In addition, in case it kneads with an extruder, it is desirable when making Bento of an extruder reduced pressure and

removing the gas which occurs at the time of kneading, such as carbon dioxide gas and a steam, raises the quality of the porous film of this invention.

[0023] Moreover, the mixed rate of a polysiloxane has the desirable direction made [many] a little rather than the amount equivalent to the reactant radical of polyolefine system resin, when advancing a reaction more smoothly. The extract operation by the organic solvent can remove a superfluous polysiloxane easily.

[0024] An average aperture has suitably 0.01-3 micrometers of 0.05-2 micrometers of 0.05-1-micrometer free passage holes still more suitably, and the voidage of the porous film of this invention which consists of the above polyolefine system resin is 25 - 48% of range suitably 20 to 50%. When an average aperture is larger than the above-mentioned range and it uses as a separator for cells, migration of the detailed active material of an electrode cannot be prevented, but there is a possibility of short-circuiting. On the other hand, since electric resistance becomes easy to change with viscosity change of the electrolytic solution easily when this average aperture is smaller than the above-mentioned range, and it uses as a separator for cells, there is a use top problem. Moreover, when voidage is larger than the above-mentioned range, a mechanical strength falls, and also there is a possibility that a pinhole may occur. On the other hand, when this voidage is smaller than the above-mentioned range, it is difficult to fully obtain the film with a free passage hole, and when it

uses as a separator for cells, the amount of maintenance of the electrolytic solution becomes less enough, and electric resistance becomes high.

[0025] Moreover, in order to slide as a battery separator and to make it a sexual good thing, it is suitable that 1.0 micrometers or less of surface roughness (Ra) are 0.8 micrometers or less preferably. Although the porous film of this invention is excellent in slipping nature and the dynamic friction coefficient of films is usually presenting 0.40 or less good slipping nature, this dynamic friction coefficient improves further that surface roughness (Ra) is 1.0 micrometers or less like the above, and it becomes possible to obtain 0.25 or less and further 0.15 or less thing.

[0026] Furthermore, although especially the porous film of this invention is not limited, if it takes use applications, such as a battery separator, into consideration, it is suitable for it that it is the range whose thickness is 10-500 micrometers. It is suitable more preferably that they are the range of 10-200 micrometers and the range of further 10-100 micrometers. Moreover, 100 - 1700 seconds / that it is 3 100cm have the desirable permeability measured according to JIS P 8117.

[0027] The porous film of this invention in such description may be manufactured by what kind of approach, for example, it may blend a bulking agent with polyolefine system resin, it may carry out extrusion molding to a sheet-like object,

and it may be manufactured by the approach of subsequently making this extending, the approach an organic solvent extracts a low-molecular-weight object after blending low-molecular-weight objects, such as a liquid paraffin, with polyolefine system resin, carrying out extrusion molding to a gel sheet-like object and extending subsequently, etc. When using a porous film as a separator for cells, among the above-mentioned manufacture approaches, the former approach tends to become what has weak reinforcement mechanically, and the latter approach etc. has film production and complicated extension actuation, and since it is necessary to manufacture a film on the conditions controlled very much, manufacturing by the following approaches is recommended by this invention.

[0028] 80 - 50 % of the weight of namely, polyolefine system resin which contains the denaturation polyolefine system resin in which the chain of a polysiloxane carried out the chemical bond to the above mentioned polyolefine system resin as at least a part, Suitably 20 - 50 % of the weight of polysiloxane gums of 80 - 60 % of the weight, and average molecular weight 100,000-5,000,000, It is desirable to manufacture by the approach an organic solvent extracts the polysiloxane gum which fabricates the polyolefine system resin constituent which consists of 20 - 40 % of the weight suitably in a film-like object, and carries out micro-disperse into this film-like object.

[0029] Usually, polysiloxane gum is difficult to fully carry out micro-disperse to polyolefine system resin. However, by the above-mentioned approach, since the polyolefine system resin to be used contains the denaturation object in which the chain of a polysiloxane carried out the chemical bond, both compatibility improves sharply and it becomes possible to carry out micro-disperse of this polysiloxane gum into polyolefine system resin good. Then, film production nature, the ductility of the polyolefine system resin constituent with which micro-disperse of this polysiloxane gum is carried out, etc. are good. Therefore, it can fabricate in a film-like object easily and an organic solvent can extract easily the above-mentioned polysiloxane gum which carries out micro-disperse into the film-like object fabricated by doing still in this way. Therefore, according to the above-mentioned approach, the shape of said porosity can be presented and the porous film which uses as a battery separator and can be used good can be manufactured with sufficient productivity.

[0030] in addition -- as the polyolefine system resin which serves as the base of denaturation polyolefine system resin in this manufacture approach in order to obtain the porous film said whose surface roughness (Ra) carried out is 1.0 micrometers or less -- the homopolymer of an alpha olefin, or the alpha olefin unit of the main constituent -- more than 80 mol % -- desirable -- more than 85 mol % -- it is suitable to use the random copolymer of the included alpha olefins.

Moreover, when diluting and using denaturation polyolefine system resin by non-denaturalized polyolefine system resin, as native polyolefine system resin for this dilution, it is the above-mentioned polyolefine system resin, and it is desirable to use what made the polyolefine system resin used as the base of denaturation polyolefine system resin and an alpha olefin of the same kind the main configuration unit. For example, if denaturation polyolefine system resin is the denaturation object of the propylene-ethylene random copolymer a denaturation propylene homopolymer and whose propylene unit are more than 80 mol %, it is desirable to use a propylene homopolymer and the propylene-ethylene random copolymer of the content of the above-mentioned propylene unit also as non-denaturalized polyolefine system resin. If it does in this way, it is the thing of the class which is easy to become smooth, and denaturation polyolefine system resin and the native polyolefine system resin for dilution are of the same kind, and since compatibility is good, as for the surface roughness (Ra) of the porous film obtained, polyolefine system resin will become [a film] small.

[0031] And in order to set surface roughness (Ra) of a porous film to 1.0 micrometers or less, it is desirable that the melt flow rate measured at 230 degrees C of the polyolefine system resin constituent which consists of polyolefine system resin and polysiloxane gum before fabricating in the shape of

a film controls [1-50g /] for 10 minutes as it has been 3 - 30g / 10 minutes preferably. If it does in this way, since the diameter of a particulate material of the polysiloxane gum in this polyolefine system resin constituent will become easy to become small, the smooth nature of the porous film obtained increases further, and a porous film 1.0 micrometers or less is obtained for surface roughness (Ra).

[0032] The polysiloxane gum used in the above-mentioned manufacture approach is not restricted especially as long as it is the polysiloxane of the above-mentioned average molecular weight. Especially as a radical combined with the silicon atom which constitutes a siloxane unit, although not restricted, aryl groups, such as an alkyl group of carbon numbers 1-8 and a phenyl group, etc. are suitably suitable for a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an octyl radical, etc.

[0033] Specifically as such polysiloxane gum, well-known polysiloxanes, such as poly dimethylsiloxane, a poly methylpropyl siloxane, the poly dipropyl siloxane, the poly methyl octyl siloxane, the poly dioctyl siloxane, a poly methylphenyl siloxane, and a poly diphenyl siloxane, are mentioned. Especially, poly dimethylsiloxane can adopt preferably from an economical point. As for the chain of the polysiloxane which constitutes such polysiloxane gum, the straight chain-like thing may also branch. Furthermore, in dispersibility and fabrication

nature, as long as there is especially no problem, you may have some structure of cross linkage in intramolecular. Moreover, you may have the little vinyl group etc. One sort may be independently used for these polysiloxanes, or two or more sorts may be mixed and used for them.

[0034] although it is important for the average molecular weight of this polysiloxane gum that it is 100,000-5,000,000, in order to fully perform mixing with polyolefine system resin -- desirable -- 100,000-2,000,000 -- the thing of the range of 200,000-1,500,000 is used more preferably. the average molecular weight of polysiloxane gum is less than 100,000 -- a hole -- and also formation becomes less enough -- a skid of the screw of an extruder -- happening -- being easy -- fabrication nature falls. On the other hand, since viscosity is too high when the average molecular weight of polysiloxane gum exceeds 5,000,000, and it becomes impossible to fully perform mixing with polyolefine system resin, it is not desirable.

[0035] In this invention, the mixed rate of said polyolefine system resin and polysiloxane gum requires that polysiloxane gum should be [polysiloxane gum] 20 - 40 % of the weight preferably 20 to 50% of the weight to 80 - 60 % of the weight of polyolefine system resin to 80 - 50 % of the weight of polyolefine system resin. Since porosity-ization will not fully start if there are few mixed rates of polysiloxane gum than 20 % of the weight, but the average aperture of the

porous film which will be obtained if there are more mixed rates of another side and polysiloxane gum than 50 % of the weight exceeds 3 micrometers, and voidage exceeds 50% and about [that it becomes impossible to obtain the porous film of this invention] and a mechanical strength falls extremely, it is not desirable.

[0036] As for mixing of polyolefine system resin and polysiloxane gum, kneading with an extruder is desirable at the point which raises the dispersibility of polysiloxane gum, and especially kneading with a biaxial extruder is recommended. moreover, this polysiloxane gum is also previously mixed with the polysiloxane which has the copolymer of the olefin which has a reactant radical, and this reactant radical and the radical which reacts in case the denaturation polyolefin resin contained in this polyolefine system resin is manufactured by said approach carried out, and manufacture of denaturation polyolefin resin, simultaneously the above-mentioned polyolefine system resin constituent may be obtained. By adoption of such an approach, the porous film of this invention is very simple, and productivity is good, and it can obtain economically, and is desirable.

[0037] In the above-mentioned manufacture approach, shaping to the film-like object of a polyolefine system resin constituent is adopted that a well-known approach does not have a limit in any way. For example, well-known approaches,

such as a T-die method, the calender method, and a tubular film process, are adopted. Moreover, as for the obtained film-like object, extending in the at least 1 direction is desirable when raising the mechanical strength of this porous film. A well-known approach can adopt the extension approach that there is no limit in any way, for example, roll 1 shaft extension, rolling, serial biaxial extension, coincidence biaxial extension, tubular film process extension, etc. are mentioned, and the 1.1 to 50 times as many range as this can adopt draw magnification preferably for an area scale factor.

[0038] Subsequently, the polysiloxane gum which is carrying out micro-disperse is extracted by the organic solvent, and the obtained film-like object is porosity-ized. As an organic solvent, the solubility of polysiloxane gum should just use a high thing suitably. Aromatic hydrocarbon, such as ester, such as ketones, such as alcohols, such as ether, such as chlorine-based hydrocarbons, such as hydrocarbons fluoride, such as 3 hydrocarbons, such as n pentane, n-hexane, and n-heptane,, ethane, etc. fluoride, a methylene chloride, and chloroform, diethylether, and dioxane, a methanol, ethanol, and isopropyl alcohol, an acetone, and a methyl ethyl ketone, acetic-acid methyl ester, and ethyl-acetate ester, toluene, and a xylene, etc. is mentioned, and, specifically, especially hydrocarbons can use it suitably. These solvents may use one sort independently, or may mix and use two or more sorts. As extract operation, a

porous film is immersed in these organic solvent baths, or the method of spraying these organic solvents on a porous film etc. is adopted.

[0039] in addition -- porosity -- a film -- extending -- having -- becoming -- although -- a case -- these -- an organic solvent -- depending -- a polysiloxane -- gum -- extract operation -- the above -- extension -- actuation -- carrying out -- before -- you may carry out -- although -- obtaining -- having -- porosity -- a film -- an average -- an aperture -- comparatively -- being big -- a thing -- becoming -- being easy -- a sake -- an average -- an aperture -- being smaller -- a film -- manufacturing -- things -- wanting -- having -- the time -- this -- extension -- actuation -- having finished -- after -- carrying out -- a thing -- being desirable .

[0040] Thus, what is necessary is just to dry the porosity-ized film with a conventional method. Moreover, as for the dry porous film, it is desirable to carry out heat setting in the temperature requirement of 50 degrees C - the melting point.

[0041] On the porous film of this invention, the various additives with which usually adding to thermoplastics is known in the range which does not spoil the effectiveness of this invention, for example, an anti-oxidant, a thermostabilizer, a chlorine supplement agent, a crystalline-germ agent, an antistatic agent, lubricant, an antiblocking agent, a bulking agent, light stabilizer, an antimicrobial agent, a freshner, etc. may be added.

[0042] Moreover, the porous film of this invention obtained by these approaches can also perform corona discharge treatment. Especially the ambient atmosphere that performs corona discharge treatment is not restricted, and can be performed under ambient atmospheres, such as air, nitrogen gas, carbon dioxide gas, and argon gas. Usually, it is common to carry out in air or nitrogen gas. Furthermore, hydrophilization processing of plasma treatment, ion exchange group denaturation processing, etc. can also be performed suitably if needed.

[0043] The porous film of this invention can be used suitable for separators for cells with which the organic electrolytic solution and an organic gel electrolyte are used especially, such as a lithium ion battery and a lithium cell, although you may use it for what kind of application. In that case, although a porous film may be used as a monolayer film as it is, it is the layer whose lock out temperature of a free passage hole of at least one layer is 100-140 degrees C using two or more sorts of things from which the resinous principle of this porous film differs, and, as for at least one layer, it is more desirable to use it as a double layer porosity film which carried out the laminating so that it might be the layer whose configuration retention temperature of a film is 145-170 degrees C.

[0044] That is, when abnormal current flows inside a cell by the external short circuit, incorrect connection, etc., the temperature inside a cell rises remarkably,

and a cell gives a thermal damage to the electronic equipment incorporating a cell, or has the danger that a cell will explode. Therefore, to the separator for cells, when the temperature rise by abnormal current is in the interior of a cell, it is desirable to equip the function for resin to fuse, to make the free passage hole of a porous film blockade, to increase electric resistance, and to stop a cell reaction (shutdown property). If the temperature conditions on real use of a cell etc. are taken into consideration, as for the lock out temperature of this free passage hole, it is desirable that it is 100-140 degrees C.

[0045] Furthermore, also after a free passage hole blockades in the separator for cells with a shutdown property, the configuration of a film is held to it, and it is also expected to also equip the property which prevents an inter-electrode short circuit (elevated-temperature configuration maintenance property). Therefore, consideration of the moldability of the polyolefine system resin used etc. of the porous film of this invention wants the configuration retention temperature of a film to be 145-170 degrees C.

[0046] It is difficult to realize the porous film which fulfills each conditions of this shutdown property and an elevated-temperature configuration maintenance property with a monolayer film, therefore it is desirable to use it as a double layer porosity film of the above-mentioned configuration in this invention. It is desirable to consider as the three-tiered structure which used as the main layer

the layer whose lock out temperature of a free passage hole is 100-140 degrees C, and carried out the laminating of the layer whose configuration retention temperature of a film is 145-170 degrees C to both the outer layer especially.

[0047] Moreover, when it is such a double layer porosity film, as for the porous film which forms the outermost layer, it is desirable to make surface roughness (Ra) into a thing 1.0 micrometers or less. It is good to make both ***** into the thing of this surface roughness (Ra) especially.

[0048] Here, the layer whose lock out temperature of a free passage hole is 100-140 degrees C is usually constituted by what used as the principal component the polyolefine system resin whose melting point is the above-mentioned temperature. As such polyolefine system resin, polyethylene, polybutene -1, ethylene propylene rubber, an ethylene-butene-1 copolymer, a propylene-butene-1 copolymer, an ethylene-propylene-butene-1 copolymer, maleic-anhydride denaturation polyethylene, etc. are mentioned, for example.

[0049] On the other hand, the layer whose film configuration retention temperature is 145-170 degrees C is usually constituted by what used as the principal component the polyolefine system resin whose melting point is the above-mentioned temperature. As such polyolefine system resin, polypropylene, ethylene propylene rubber, a propylene-butene-1 copolymer, an ethylene-propylene-butene-1 copolymer, maleic-anhydride denaturation

polypropylene, etc. are mentioned, for example.

[0050] In addition, in this invention, the configuration retention temperature of a film is measured based on thermal mechanical characteristic analysis Thermal Mechanical Analysis (TMA) analysis, and using a TMA measuring device, when a temperature up is carried out on measurement sample width of face of 2mm, the distance between chucks of 5mm, and programming-rate loads [a part for /and 2g of loads of 2 degrees C] conditions, it says temperature when a measurement sample fractures.

[0051] In this invention, the above-mentioned double layer porosity film may manufacture the polyolefine system resin constituent for constituting each layer by carrying out co-extrusion shaping, and what were respectively manufactured as a porous film of a monolayer is stuck, and it may manufacture them. Moreover, this lamination may be carried out after [in the process which extends a film to a 2-way] the extension to one direction has finished. The approach of using as a double layer with co-extrusion shaping is adopted that it is simple and preferably on manufacture.

[0052] In addition, what is necessary is not to restrict especially the ratio of the thickness of the layer whose lock out temperature of a free passage hole is 100-140 degrees C, and the layer whose film configuration retention temperature is 145-170 degrees C, and just to adopt it suitably in the

above-mentioned double layer porosity film, from within the limits which a shutdown property and an elevated-temperature configuration maintenance property may discover.

[0053]

[Effect of the Invention] The free passage hole of a detailed aperture is formed with sufficient voidage, and the porous film of this invention is excellent in the shape of porosity. And surface slipping nature is very good and the dynamic friction coefficient of films usually has 0.15 or less outstanding value still more preferably 0.25 or less preferably 0.40 or less. Therefore, the porous film of this invention which is excellent in the shape of porosity, and slipping nature in this way When it uses as a separator for cells, an electric resistance value etc. becomes what has a small good cell property. And after twisting around the metal heart at a coiled form where the drawing nature, i.e., an electrode and the separator for cells, of the metal heart at the time of manufacture are piled up, and including this in a cylindrical cell, it becomes the thing excellent in the drawing nature when drawing out this metal heart, and is advantageous on manufacture.

[0054] Moreover, it is also possible to give the structure of cross linkage with a polysiloxane chain, the thing excellent in the mechanical strength is obtained, further, by using the reaction in an extruder, the porous film of this invention is

very simple, and its productivity is good, and it can be manufactured economically.

[0055] In addition, the porous film of this invention can be suitably used using the shape of good porosity also as a gas separation membrane, the gas enrichment film, a liquid demarcation membrane, the liquid purification film, the filtration film, an adsorption filter, the object for garments, synthetic papers (a waterproofing supply, sport wear, an operating gown, protection-against-dust dress, etc.), the object for a moisture absorption pack, the object for diapers, the object for Cairo, an object for construction materials, etc.

[0056]

[Example] Hereafter, this invention is concretely explained based on an example. In addition, this invention is not limited to these examples.

[0057] The measuring method used in the following examples is explained.

[0058] (1) Polysiloxane content : the calibration curve of a polysiloxane content was beforehand created by X-ray fluorescence using the resin containing the polysiloxane of the specified quantity. Based on this calibration curve, the amount of the polysiloxane contained on a porous film was measured by X-ray fluorescence.

[0059] (2) Melting point : it measured with the differential calorimeter and the temperature of the main peak was measured by the melting curve obtained.

[0060] (3) Permeability (a second / 100cm³) : it measured according to JIS P 8117.

[0061] (4) Average aperture (micrometer) : by the mercury porosimeter, distribution of a micropore diameter was measured and it asked for the number average as an average aperture. In addition, about the example 1 of a comparison, and the example 3 of a comparison, the shape of a surface aperture was observed under the scanning microscope, the major axis and minor axis of the hole were measured, and it asked for the geometrical mean of an average major axis and an average minor axis as an average aperture.

[0062] (5) Surface roughness (Ra) (micrometer) : use a surface roughness measuring instrument (surfboard coder TDF[by Kosaka Laboratory, Ltd.]-3A), and they are a 0.5mm [/second] reading per second, measuring force 0.07gf, and 2 micrometers of sensing pins. According to JIS B 0601, the flow direction (MD) of a sample was measured according to the conditions of a diamond, the cut-off value of 0.8mm, evaluation die length of 4mm, longitudinal magnification 5000, and lateral magnification 100.

[0063] (6) Voidage (%) : it asked from the degree type by the specific gravity method. lock out temperature [of a voidage =(hole volume / nonporous film volume) x100(7) free-passage hole]: -- the inside of oven -- a porous film -- putting in -- 2-minute Madokoro -- permeability was measured after heating at

the temperature of a law, and permeability made 3000 seconds / temperature set to 3 100cm the lock out temperature of a hole.

[0064] (8) Configuration retention temperature of a film : using TMA/SSby SEIKO electronic industry company 150C equipment, the test at elevated temperature was performed on measurement sample width of face of 2mm, the distance between chucks of 5mm, and programming-rate loads [a part for /and 2g of loads of 2 degrees C] conditions, and temperature when a measurement sample fractures was made into the configuration retention temperature of a film.

[0065] (9) Electric resistance value : using the electrolytic solution which dissolved lithium perchlorate in the mixed liquor of every this capacity of propylene carbonate and 1 and 2-dimethoxyethane as an electrolyte so that it might become the concentration of one mol/L., the electrolytic solution was infiltrated into the two-room mold cel (a platinum electrode is used for 2 and an electrode 1cm of effective film surface products) on both sides of the porous film, and it measured under the alternating current (25 degrees C and 1kHz) in it using the LCR meter.

[0066] (10) Dynamic friction coefficient : it measured according to ASTM D 1894.

(11) **** breaking strength (MD) : it started 10mm in the shape of a strip of paper to the flow direction (MD), and the measurement sample was obtained. About this measurement sample, using the autograph, 40mm was performed for

measurement die length, the tension test was performed for the speed of testing the condition for 300mm/, and the reinforcement at the time of fracture was measured.

[0067] The amount of example 1 maleic-anhydride denaturation of 0.7 % of the weight, the melting point of 160 degrees C, melt flow rate (MFR) (230 degrees C) 37g / 22 % of the weight (content % of 88 mols of a propylene unit) of maleic-anhydride denaturation ethylene-propylene block copolymers for 10 minutes, 5 % of the weight (Toshiba Silicone TSF4706) of amino denaturation poly dimethylsiloxane of mean molecular weights 3 and 700 and the amino equivalent 1,600, The mixture of 41 % of the weight of propylene homopolymers with a melting point of 163 degrees C and 32 % of the weight of poly dimethylsiloxane gums of a mean molecular weight 500,000 is kneaded at 190-220 degrees C with a biaxial extruder for melt flow rate (MFR) (230 degrees C) 1.5g / 10 minutes. The polyolefine system resin constituent was obtained. MFRs (230 degrees C) of this polyolefine system resin constituent were 7.0g / 10 minutes.

[0068] The obtained polyolefine system resin constituent was extruded in the shape of a sheet with the resin temperature of 220 degrees C with T mold dice extruder, and while the cooling roller kept at 60 degrees C took over, the sheet with a thickness of 650 micrometers was obtained. Then, it extended 5 times to

the flow direction (the direction of MD) of a film between the rolls which heated the obtained sheet at 145 degrees C, and further, by the tenter, biaxial extension was serially performed 5 times in the direction of the above and a right angle (the direction of TD) at 163 degrees C, and the biaxial oriented film with a thickness of 25 micrometers was obtained. The obtained biaxial oriented film was immersed in n-hexane bath, and the meltable component was removed. It dried after that and the porous film with a thickness of 25 micrometers was obtained.

[0069] When the IR spectrum of the obtained porous film was checked, absorption of the 3400cm⁻¹ neighborhood originating in the amino group of unreacted amino denaturation poly dimethylsiloxane had disappeared, and it was checked that unreacted amino denaturation poly dimethylsiloxane hardly remains. Moreover, it checked that most unreacted maleic-anhydride radicals did not remain from the ability of absorption of the 1850cm⁻¹ or 1780cm⁻¹ neighborhood originating in the carbonyl group of an anhydrous carboxylic acid to have not been checked.

[0070] The physical properties of the obtained porous film were shown in Table 1.

[0071] In example 2 example 1 a polyolefine system resin constituent The amount of maleic-anhydride denaturation of 0.7 % of the weight, the melting point of 160 degrees C, 22-% of the weight (content % of 88 mols of propylene unit) MFR(230 degrees C) 37g / 22 % of the weight of maleic-anhydride

denaturation ethylene-propylene block copolymers for 10 minutes, 8 % of the weight (Toshiba Silicone TSF4701) of amino denaturation poly dimethylsiloxane of mean molecular weights 2 and 600 and the amino equivalent 2,500, The porous film with a thickness of 25 micrometers was obtained like the example 1 except having obtained for MFR(230 degrees C) 1.5g / 10 minutes using 38 % of the weight of propylene homopolymers with a melting point of 163 degrees C, and 32 % of the weight of poly dimethylsiloxane gums of a mean molecular weight 500,000. In addition, MFRs (230 degrees C) of a polyolefine system resin constituent were 4.0g / 10 minutes.

[0072] The physical properties of the obtained porous film were shown in Table 1.

[0073] The amount of example 3 maleic-anhydride denaturation of 0.7 % of the weight, the melting point of 160 degrees C, MFR(230 degrees C) 37g / 22 % of the weight (content % of 88 mols of a propylene unit) of maleic-anhydride denaturation ethylene-propylene block copolymers for 10 minutes, 5 % of the weight (Toshiba Silicone TSF4706) of amino denaturation poly dimethylsiloxane of mean molecular weights 3 and 700 and the amino equivalent 1,600, The mixture which consists of 31 % of the weight of propylene homopolymers with a melting point of 163 degrees C and 42 % of the weight of poly dimethylsiloxane gums of a mean molecular weight 1,000,000 is kneaded at 190-220 degrees C with a biaxial extruder for MFR(230 degrees C) 1.5g / 10 minutes. The

polyolefine system resin constituent was obtained. MFRs (230 degrees C) of this polyolefine system resin constituent were 9.1g / 10 minutes.

[0074] The obtained polyolefine system resin constituent was extruded in the shape of a sheet with the resin temperature of 220 degrees C with T mold dice extruder, and while the cooling roller kept at 60 degrees C took over, the sheet with a thickness of 550 micrometers was obtained. The obtained sheet was set to the biaxial drawing machine, coincidence biaxial extension was performed to 5 time x5 time by part for 2m/in the temperature of 146 degrees C, and extension rate, and the biaxial oriented film with a thickness of 25 micrometers was obtained. The obtained biaxial oriented film was immersed in n-hexane bath, and the meltable component was removed. It dried after that and the porous film with a thickness of 25 micrometers was obtained. The physical properties of the obtained porous film were shown in Table 1.

[0075] In example 4 example 3, the porous film with a thickness of 25 micrometers was obtained like the example 3 except having obtained the polyolefine system resin constituent without the amount of mixing of a propylene homopolymer being 48 % of the weight, and the amount of mixing of poly dimethylsiloxane gum being 25 % of the weight and changing the amount of mixing of a maleic-anhydride denaturation ethylene-propylene block copolymer and amino denaturation poly dimethylsiloxane. In addition, MFRs (230 degrees

C) of a polyolefine system resin constituent were 4.2g / 10 minutes.

[0076] The physical properties of the obtained porous film were shown in Table 1.

[0077] In example 5 example 3 a polyolefine system resin constituent The amount of maleic-anhydride denaturation of 1.2 % of the weight, the melting point of 160 degrees C, MFR(230 degrees C) 53g / 48 % of the weight (content % of 88 mols of a propylene unit) of maleic-anhydride denaturation ethylene-propylene block copolymers for 10 minutes, 7 % of the weight (Toshiba Silicone TSF4706) of amino denaturation poly dimethylsiloxane of mean molecular weights 3 and 700 and the amino equivalent 1,600, 7 % of the weight (Toshiba Silicone TSF4701) of amino denaturation poly dimethylsiloxane of mean molecular weights 2 and 600 and the amino equivalent 2,500, The porous film with a thickness of 25 micrometers was obtained like the example 3 except having obtained for MFR(230 degrees C) 1.5g / 10 minutes using 10 % of the weight of propylene homopolymers with a melting point of 163 degrees C, and 28 % of the weight of poly dimethylsiloxane gums of a mean molecular weight 500,000. In addition, MFRs (230 degrees C) of a polyolefine system resin constituent were 2.1g / 10 minutes.

[0078] The physical properties of the obtained porous film were shown in Table 1.

[0079] In example 6 example 3 a polyolefine system resin constituent The amount of maleic-anhydride denaturation of 0.7 % of the weight, the melting

point of 160 degrees C, MFR(230 degrees C) 37g / 22 % of the weight (content % of 88 mols of a propylene unit) of maleic-anhydride denaturation ethylene-propylene block copolymers for 10 minutes, 5 % of the weight (Toshiba Silicone TSF4706) of amino denaturation poly dimethylsiloxane of mean molecular weights 3 and 700 and the amino equivalent 1,600, It obtains for MFR(190 degrees C) 1g / 10 minutes using 43 % of the weight of high density polyethylene with a melting point of 135 degrees C, and 30 % of the weight of poly dimethylsiloxane gums of a mean molecular weight 500,000. The porous film with a thickness of 25 micrometers was obtained like the example 3 except having extended at the temperature of 143 degrees C. In addition, MFRs (230 degrees C) of a polyolefine system resin constituent were 3.0g / 10 minutes.

[0080] The physical properties of the obtained porous film were shown in Table 1.

[0081] In example 7 example 3 a polyolefine system resin constituent The amount of maleic-anhydride denaturation of 0.7 % of the weight, the melting point of 150 degrees C, MFR(230 degrees C) 61g / 22 % of the weight (content % of 96 mols of a propylene unit) of maleic-anhydride denaturation ethylene-propylene random copolymers for 10 minutes, 5 % of the weight (Toshiba Silicone TSF4706) of amino denaturation poly dimethylsiloxane of mean molecular weights 3 and 700 and the amino equivalent 1,600, It obtains for MFR(190 degrees C) 0.2g / 10 minutes using 41 % of the weight of butene-1

homopolymers with a melting point of 123 degrees C, and 32 % of the weight of poly dimethylsiloxane gums of a mean molecular weight 500,000. The porous film with a thickness of 25 micrometers was obtained like the example 3 except having extended at the temperature of 134 degrees C. In addition, MFRs (230 degrees C) of a polyolefine system resin constituent were 2.5g / 10 minutes.

[0082] The physical properties of the obtained porous film were shown in Table 1.

[0083] In example 8 example 3 a polyolefine system resin constituent The amount of maleic-anhydride denaturation of 0.7 % of the weight, the melting point of 160 degrees C, MFR(230 degrees C) 37g / 22 % of the weight (content % of 88 mols of a propylene unit) of maleic-anhydride denaturation ethylene-propylene block copolymers for 10 minutes, 5 % of the weight (Toshiba Silicone TSF4706) of amino denaturation poly dimethylsiloxane of mean molecular weights 3 and 700 and the amino equivalent 1,600, It obtains for MFR(230 degrees C) 1.5g / 10 minutes using 41 % of the weight (content % of 96 mols of a propylene unit) of ethylene-propylene random copolymers with a melting point of 148 degrees C, and 32 % of the weight of poly dimethylsiloxane gums of a mean molecular weight 500,000. The porous film with a thickness of 25 micrometers was obtained like the example 3 except having extended at the temperature of 144 degrees C. In addition, MFRs (230 degrees C) of a polyolefine system resin constituent were 8.0g / 10 minutes.

[0084] The physical properties of the obtained porous film were shown in Table 1.

[0085] The co-extrusion by three sets of extruders was performed with the resin temperature of 200-220 degrees C, and while the cooling roller kept at 60 degrees C took over, lamination created the double layer sheet of a three-tiered structure with a thickness of 650 micrometers it is thin from 1:1:1, so that the polyolefine system resin constituent with which the polyolefine system resin constituent of example 9 example 6 was obtained in the main layer and the example 1 might serve as both outer layers. Then, it extended 5 times in the direction of MD between the rolls which heated the obtained double layer sheet at 142 degrees C, and further, by the tenter, the biaxial total was serially performed 5 times in the direction of TD at 158 degrees C, and the biaxial oriented film with a thickness of 25 micrometers was obtained. The obtained biaxial oriented film was immersed in n-hexane bath, and the meltable component was removed. It dried after that and the double layer porosity film with a thickness of 25 micrometers was obtained.

[0086] The physical properties of the obtained double layer porosity film were shown in Table 1.

[0087] As the polyolefine system resin constituent with which the polyolefine system resin constituent of example 10 example 7 was obtained in the main layer and the example 8 became both outer layers, the double layer sheet was

obtained, and the double layer porosity film was obtained like the example 9 except having extended this in the direction of MD at 134 degrees C, and having extended in the direction of TD at 148 degrees C.

[0088] The physical properties of the obtained double layer porosity film were shown in Table 1.

[0089] In example of comparison 1 example 1, the porous film with a thickness of 25 micrometers was obtained like the example 1 except having used for 5 % of the weight of amino denaturation poly dimethylsiloxane of mean molecular weights 3 and 700 and the amino equivalent 1,600, and MFR(230 degrees C) 1.5g / 10 minutes what consists of 70 % of the weight of propylene homopolymers with a melting point of 163 degrees C, and 25 % of the weight of poly dimethylsiloxane gums of a mean molecular weight 500,000 as a polyolefine system resin constituent.

[0090] The physical properties of the obtained porous film were shown in Table 1.

[0091] In example of comparison 2 example 1 as a polyolefin resin constituent The amount of maleic-anhydride denaturation of 0.7 % of the weight, the melting point of 160 degrees C, MFR(230 degrees C) 37g / 22 % of the weight (content % of 88 mols of a propylene unit) of maleic-anhydride denaturation ethylene-propylene block copolymers for 10 minutes, Except having used for 5 % of the weight of amino denaturation poly dimethylsiloxane of mean

molecular weights 3 and 700 and the amino equivalent 1,600, and MFR(230 degrees C) 1.5g / 10 minutes what consists of 73 % of the weight of propylene homopolymers with a melting point of 163 degrees C The same actuation as an example 1 was performed, and the film with a thickness of 25 micrometers was obtained.

[0092] The physical properties of the obtained film were shown in Table 1.

[0093] In example of comparison 3 example 1 as a polyolefine system resin constituent The amount of maleic-anhydride denaturation of 0.7 % of the weight, the melting point of 160 degrees C, MFR(230 degrees C) 37g / 22 % of the weight (content % of 88 mols of a propylene unit) of maleic-anhydride denaturation ethylene-propylene block copolymers for 10 minutes, The porous film with a thickness of 25 micrometers was obtained like the example 1 except having used for MFR(230 degrees C) 1.5g / 10 minutes what consists of 50 % of the weight of propylene homopolymers with a melting point of 163 degrees C, and 28 % of the weight of poly dimethylsiloxane gums of a mean molecular weight 500,000.

[0094] The physical properties of the obtained porous film were shown in Table 1.

[0095]

[Table 1]

表 1

	アクリル酸の含有量 (wt%)	添加量 (g/100g)	平均孔径 (μm)	表面積 S_{BET} (μm^2)	空隙率 (%)	閉塞温度 ($^{\circ}\text{C}$)	形状保持温度 ($^{\circ}\text{C}$)	電気抵抗値 (Ω/cm)	動摩擦係数 (—)	引張強断強度 ($\text{K} \cdot \text{gram}^{-1}$)
実施例 1	3.5	900	0.32	1.44	37	162	162	3	0.18	8.5
実施例 2	4.2	1300	0.54	1.37	35	161	161	4	0.15	7.2
実施例 3	4.0	600	1.50	1.18	46	161	162	2	0.18	5.0
実施例 4	3.4	1400	0.08	1.10	26	161	161	3	0.20	9.1
実施例 5	12.0	1200	1.11	1.34	33	161	161	4	0.15	5.0
実施例 6	3.4	700	0.50	1.65	35	135	154	2	0.22	4.5
実施例 7	3.3	1000	0.28	1.22	36	122	146	3	0.27	3.8
実施例 8	3.4	1300	0.28	1.15	37	146	155	5	0.20	3.9
実施例 9	3.5	800	0.38	1.38	36	135	162	2	0.16	7.8
実施例 10	3.4	1200	0.28	1.06	37	122	155	4	0.21	4.0
比較例 1	0.2	70	7.1	1.83	30	閉塞せず	161	測定不能	0.43	4.5
比較例 2	3.7	—	—	0.65	0	—	162	—	0.18	12.1
比較例 3	0.2	50	8.3	2.03	27	閉塞せず	161	測定不能	0.48	3.8

[0096] The amount of example 11 maleic-anhydride denaturation of 0.6 % of the weight, the melting point of 163 degrees C, MFR(230 degrees C) 33g / 11 % of the weight of maleic-anhydride denaturation propylene homopolymers for 10 minutes, 7 % of the weight (Toshiba Silicone TSF4706) of amino denaturation poly dimethylsiloxane of mean molecular weights 3 and 700 and the amino equivalent 1,600, The mixture of 50 % of the weight of propylene homopolymers with a melting point of 163 degrees C and 32 % of the weight of poly dimethylsiloxane gums of a mean molecular weight 500,000 was kneaded at 230 degrees C with the biaxial extruder, and the polyolefine system resin constituent was obtained for MFR(230 degrees C) 10g / 10 minutes. MFRs (230 degrees C) of this polyolefine system resin constituent were 13.2g / 10 minutes.

[0097] The biaxial oriented film with a thickness of 25 micrometers was obtained like the example 1 except having extruded the obtained polyolefine system resin constituent in the shape of a sheet with the resin temperature of 230 degrees C with T mold dice extruder.

[0098] The physical properties of the obtained porous film were shown in Table 2.

[0099] In example 12 example 11 a polyolefine system resin constituent The amount of maleic-anhydride denaturation of 0.6 % of the weight, the melting point of 163 degrees C, MFR(230 degrees C) 33g / 11 % of the weight of maleic-anhydride denaturation propylene homopolymers for 10 minutes, 3.5 % of the weight (Toshiba Silicone TSF4701) of amino denaturation poly dimethylsiloxane of mean molecular weights 2 and 600 and the amino equivalent 2,500, 3.5 % of the weight (Toshiba Silicone TSF4706) of amino denaturation poly dimethylsiloxane of mean molecular weights 3 and 700 and the amino equivalent 1,600, The porous film with a thickness of 25 micrometers was obtained like the example 11 except having obtained for MFR(230 degrees C) 10g / 10 minutes using 50 % of the weight of propylene homopolymers with a melting point of 163 degrees C, and 32 % of the weight of poly dimethylsiloxane gums of a mean molecular weight 500,000. In addition, MFRs (230 degrees C) of a polyolefine system resin constituent were 11.2g / 10 minutes.

[0100] The physical properties of the obtained porous film were shown in Table 2.

[0101] In example 13 example 11 a polyolefine system resin constituent The amount of maleic-anhydride denaturation of 0.6 % of the weight, the melting point of 163 degrees C, MFR(230 degrees C) 33g / 11 % of the weight of maleic-anhydride denaturation propylene homopolymers for 10 minutes, 7 % of the weight (Toshiba Silicone TSF4706) of amino denaturation poly dimethylsiloxane of mean molecular weights 3 and 700 and the amino equivalent 1,600, The porous film with a thickness of 25 micrometers was obtained like the example 11 except having obtained for MFR(230 degrees C) 1.5g / 10 minutes using 50 % of the weight of propylene homopolymers with a melting point of 163 degrees C, and 32 % of the weight of poly dimethylsiloxane gums of a mean molecular weight 500,000. In addition, MFRs (230 degrees C) of a polyolefine system resin constituent were 8.3g / 10 minutes.

[0102] The physical properties of the obtained porous film were shown in Table 2.

[0103] The amount of example 14 maleic-anhydride denaturation of 0.7 % of the weight, the melting point of 160 degrees C, MFR(230 degrees C) 37g / 6 % of the weight (content % of 88 mols of a propylene unit) of maleic-anhydride denaturation ethylene-propylene block copolymers for 10 minutes, 7 % of the weight (Toshiba Silicone TSF4706) of amino denaturation poly dimethylsiloxane of mean molecular weights 3 and 700 and the amino equivalent 1,600, The mixture of 55 % of the weight of ethylene homopolymers with a melting point of

131 degrees C and 32 % of the weight of poly dimethylsiloxane gums of a mean molecular weight 500,000 was kneaded at 230 degrees C with the biaxial extruder, and the polyolefine system resin constituent was obtained for MFR(190 degrees C) 1.1g / 10 minutes. MFRs (230 degrees C) of this polyolefine system resin constituent were 3.9g / 10 minutes.

[0104] The co-extrusion by three sets of extruders was performed with the resin temperature of 220-260 degrees C, and while the cooling roller kept at 60 degrees C took over, lamination created the double layer sheet of a three-tiered structure with a thickness of 650 micrometers it is thin from 1:1:1, so that the polyolefine system resin constituent with which this polyolefine system resin constituent was obtained in the main layer and the example 11 might serve as both outer layers. Then, it extended 5 times in the direction of MD between the rolls which heated the obtained double layer sheet at 140 degrees C, and the double layer porosity film with a thickness of 25 micrometers was further obtained like the example 9 by the tenter except having performed biaxial extension 5 times serially in the direction of TD at 157 degrees C, and having obtained the biaxial oriented film with a thickness of 25 micrometers.

[0105] The physical properties of the obtained double layer porosity film were shown in Table 2.

[0106] In example 15 example 11 a polyolefine system resin constituent The

amount of maleic-anhydride denaturation of 0.7 % of the weight, the melting point of 160 degrees C, MFR(230 degrees C) 45g / 11 % of the weight (content % of 99.5 mols of a propylene unit) of maleic-anhydride denaturation ethylene-propylene random copolymers for 10 minutes, 7 % of the weight (Toshiba Silicone TSF4706) of amino denaturation poly dimethylsiloxane of mean molecular weights 3 and 700 and the amino equivalent 1,600, The porous film with a thickness of 25 micrometers was obtained like the example 11 except having obtained for MFR(230 degrees C) 1.5g / 10 minutes using 50 % of the weight of propylene homopolymers with a melting point of 163 degrees C, and 32 % of the weight of poly dimethylsiloxane gums of a mean molecular weight 500,000. In addition, MFRs (230 degrees C) of a polyolefine system resin constituent were 8.8g / 10 minutes.

[0107] The physical properties of the obtained porous film were shown in Table 2.

[0108] In the extension conditions of example 16 example 15, the porous film with a thickness of 25 micrometers was obtained like the example 15 except having performed coincidence biaxial extension to 5 time x5 time by part for 2m/in the temperature of 147 degrees C, and extension rate.

[0109] The physical properties of the obtained porous film were shown in Table 2.

[0110] In example 17 example 11 a polyolefine system resin constituent The amount of maleic-anhydride denaturation of 0.9 % of the weight, the melting

point of 163 degrees C, MFR(230 degrees C) 48g / 44 % of the weight of maleic-anhydride denaturation propylene homopolymers for 10 minutes, 16 % of the weight (Toshiba Silicone TSF4706) of amino denaturation poly dimethylsiloxane of mean molecular weights 3 and 700 and the amino equivalent 1,600, The porous film with a thickness of 25 micrometers was obtained like the example 11 except having obtained for MFR(230 degrees C) 10g / 10 minutes using 8 % of the weight of propylene homopolymers with a melting point of 163 degrees C, and 32 % of the weight of poly dimethylsiloxane gums of a mean molecular weight 500,000. In addition, MFRs (230 degrees C) of a polyolefine system resin constituent were 15.2g / 10 minutes.

[0111] The physical properties of the obtained porous film were shown in Table 2.

[0112] In example of comparison 4 example 11, the film with a thickness of 25 micrometers was obtained like the example 11 except polyolefine system resin constituents being 61 % of the weight of propylene homopolymers with MFR(230 degrees C) 10g / 10 minutes, and a melting point of 163 degrees C, and 39 % of the weight of poly dimethylsiloxane gums of a mean molecular weight 500,000.

[0113] The physical properties of the obtained film were shown in Table 2.

[0114]

[Table 2]

表2

	树脂粉末 含有量 (wt%)	透气度 (秒/100cm ²)	平均孔径 (μm)	表面粗糙Ra (μm)	空隙率 (%)	剥离温度 ($^{\circ}\text{C}$)	形状保持 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	電気 抵抗値 (Ω/cm^2)	動摩擦 係数 (-)	引張破断 強度 (Kg/cm^2)
実施例 11	2.0	800	0.11	0.48	40	160	161	3	0.11	9.5
実施例 12	1.8	1050	0.18	0.49	39	160	160	4	0.12	9.6
実施例 13	2.0	1000	0.13	0.64	40	160	161	4	0.13	8.8
実施例 14	1.8	800	0.10	0.56	42	130	158	6	0.13	8.5
実施例 15	2.1	850	0.12	0.52	39	160	160	4	0.11	8.0
実施例 16	2.1	1600	0.10	0.40	42	160	160	6	0.10	7.1
実施例 17	12.3	900	0.10	0.40	40	158	158	5	0.09	6.0
比較例 4	—	∞	2.40	2.78	—	—	148	—	0.44	2.1